

2014

Instituto Politécnico de Coimbra

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE COIMBRA

Valorização de um resíduo da produção de vinagre por digestão anaeróbia

MESTRADO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOLÓGICOS

AUTORA | Irene Pereira de Carvalho

ORIENTADORES |

Prof. Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro

Prof.^a Doutora Maria Nazaré Coelho Marques
Pinheiro

Dezembro 2014

Valorização de um resíduo da produção de vinagre por digestão anaeróbia

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em
Processos Químicos e Biológicos

Autor

Irene Pereira de Carvalho

Orientadores

Professor Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro

Professora Doutora Maria Nazaré Coelho Pinheiro

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Coimbra, Dezembro, 2014

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

Agradecimentos

A presente dissertação é o final de uma fase importante da minha vida, à qual dediquei tempo e empenho, para a sua concretização.

Quero agradecer a preciosa ajuda, dedicação, paciência e apoio incondicional que a minha família, em especial, o meu pai Libório, a minha mãe Irene, os meus irmãos, José Manuel, Paulo, e Viriato, a minha irmã, Carlota e as minhas cunhadas, Cristina, Cecília e Luciana me deram ao longo destes anos. Obrigado por estarem presentes em todos os momentos, e pelos conselhos e ensinamentos que me transmitiram. Mais uma vez obrigada por me auxiliarem nesta etapa da minha vida, sem vocês não teria alcançado a mesma com sucesso. Não posso deixar de agradecer também as minhas sobrinhas Inês e Beatriz, que foram a minha fonte de inspiração e alegria em todos os momentos apreensivos desta fase.

Queria também expressar o meu agradecimento as minhas amigas da Residência dos Combatentes, onde passei grande parte desta etapa da minha vida, e onde conheci pessoas magníficas, que levo comigo para a vida. Não posso deixar de agradecer também à quinta do Crestelo e à Colónia de Férias da Torreira (CFT) onde trabalhei ao longo destes anos, no meu tempo de férias, lá aprendi a nunca desistir de um sonho. A CFT é um local onde é possível recarregar energias para aprender a lidar com o mundo que nos espera cá fora, mais uma vez o meu muito obrigado por ter tido a oportunidade de fazer parte deste Mundo Mágico, onde tanto aprendi e onde conheci pessoas admiráveis e que levo comigo para a vida.

Quero expressar o meu agradecimento às minhas amigas de casa, mais uma vez à minha irmã, Carlota Carvalho, que é a minha melhor amiga, à Carla Pereira, à Rita Madaleno, à Rute Lopes, e à Diana Bregieiro, que me acompanharam ao longo deste período de tempo, pela paciência e compreensão prestada, pelo companheirismo, bem como a ajuda dedicada para a realização deste trabalho: Não poderia deixar de reconhecer também o apoio incondicional da Filipa Almeida, da Sara Vc Quintas, da Cristina Ribeiro e da Carla Simões que mesmo não vivendo comigo estiveram presentes nos melhores e piores momentos desta fase da etapa da minha vida, bem como a algumas pessoas que conheci em Coimbra, no Porto e nas Mondeguinas, que de perto ou de longe sempre me apoiaram, a todos muito obrigada.

Queria também agradecer aos meus colegas de laboratório que sempre foram compreensivos na partilha de equipamentos, bem como à Eng.^a Martini Costa, à Sra. Olinda Monteiro e à Sra. Isabel Góis, por toda a disponibilidade e simpatia.

Aos meus orientadores desta dissertação, em especial ao Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro e à Doutora Maria Nazaré Coelho Marques Pinheiro, que me acompanharam mais de perto durante todo esse período, queria agradecer por toda a paciência e apoio prestado nos momentos mais delicados, bem como a orientação tanto no trabalho laboratorial como no trabalho de redação.

Resumo

A presente dissertação foi realizada no âmbito da unidade curricular dissertação/ projeto/ estágio do Mestrado em Processos Químicos e Biológicos no Departamento de Engenharia Química e Biológica (DEQB) do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra (ISEC).

A digestão anaeróbia é uma tecnologia que apesar de não ser nova, apresenta um futuro muito promissor dado que contribui para a resolução de dois problemas cada vez mais prementes nas sociedades atuais: a produção de resíduos e a disponibilidade de energia.

Este estudo foi feito com a finalidade de analisar a viabilidade de valorizar os resíduos de figo provenientes da produção de vinagre de figo, da Empresa Mendes Gonçalves, tornando-o uma fonte de energia renovável. Desta forma, o presente trabalho, teve também como objetivo resolver o problema ambiental com que a empresa Mendes Gonçalves atualmente se confronta, melhorando a eficiência e sustentabilidade energética da empresa.

Para a caracterização do processo de digestão anaeróbia foi necessário desenvolver uma técnica expedita para determinação da concentração de metano no biogás produzido, tendo-se adaptado o método proposto por Abdel-Hadi (2008).

Foi, ainda, necessário desenvolver e validar o método de determinação da fração de carbono em amostras sólidas e líquidas com muitos sólidos suspensos utilizando o equipamento analítico *Shimadzu SSM 5000A*, que permite determinar a massa de carbono em amostras sólidas por oxidação catalítica e deteção do CO_2 formado por espectrofotometria de infravermelho não dispersiva, tendo-se verificado que o método desenvolvido é adequado para a determinação da massa de carbono em amostras sólidas e pôde ser aplicado às amostras retiradas do reator anaeróbio, o que permitiu monitorizar o seu funcionamento.

Com vista a estudar o potencial de valorização do resíduo de figo, através do processo de digestão anaeróbia, instalou-se um reator no laboratório do Departamento de Engenharia Química e Biológica e monitorizou-se durante cerca de dez meses parâmetros críticos do processo, tais como, a temperatura, o pH, e a concentração de carbono e de sólidos voláteis e totais do reator, bem como a quantidade e a concentração em metano do biogás formado.

O estudo decorreu num processo mesofílico em que a temperatura variou na gama de valores de 36-39 °C, e um pH entre 4,3-7,1 (temperatura média de 37,9 \pm 0,5 °C e pH médio de 6,1 \pm 0,4). O resíduo alimentado ao reator possui uma humidade de 0,851 \pm 0,027 g_{água}/g_{sólido húmido}, um teor de sólidos voláteis de 0,701 \pm 0,152 g_{sólido volátil}/ g_{sólido seco} e um teor de carbono de 0,492 \pm 0,122 gC/ g_{sólido seco}. Ao longo deste trabalho experimental, foram realizadas 13 experiências em *batch*, numa primeira fase com duração de cerca de aproximadamente um mês e numa segunda fase de apenas cerca de uma semana

No processo em estudo o máximo de produção de biogás acumulado foi de 126,09 mL/ gSV, tendo-se obtido uma concentração volumétrica de metano no biogás numa gama compreendida entre 33-88% com uma composição média de 55,4 \pm 12,6% e um máximo de produção diária de metano de 33 mL/gSV/d. Verificou-se que a maior produção específica de metano ocorreu no período inicial, após a adição da polpa de figo, o que parece indiciar que o resíduo em estudo possui uma fração de matéria orgânica facilmente biodegradável que é

Resumo

digerida rapidamente com elevada conversão em biogás, e uma fração mais dificilmente digerível por processos anaeróbios, que se traduz por valores de formação de biogás muito inferiores.

Concluiu-se, ainda, que a fração de massa de carbono de resíduo adicionado convertida em biogás é bastante reduzida ($0,044 \pm 0,022$), sendo que, na experiência que teve melhores resultados 8,3% do carbono alimentado foi removido sob a forma de biogás, o que indicia que a conversão em biogás deste resíduo poderá não ser economicamente interessante.

Avaliando o potencial de produção de biogás através da digestão anaeróbia do resíduo da produção de vinagre de figo, conclui-se que a produção anual de cerca de 168 toneladas de resíduo que a Mendes Gonçalves apresenta, permitiria uma produção anual de energia calorífica de 40670 MJ que se traduziria numa produção de 4522 kW.h de energia elétrica, com o valor de 723€. Esta baixa rentabilidade permite concluir que, sem alterações processuais ao esquema seguido na presente dissertação, o projeto não é atrativo do ponto de vista económico em resultado da reduzida eficiência de formação de biogás.

Palavras - Chave: digestão anaeróbia, biogás, resíduo de vinagre de figo.

Abstract

Abstract

The present thesis was executed in the extent of the course dissertation/project of the Master in Chemical and Biological Process of the Department of Chemical and Biological Engineering of Coimbra Institute of Engineering (ISEC).

The anaerobic digestion is a technology which despite of not being recent nowadays shows a profitable future since it contributes to solve two problems increasingly prominent in the current society: the production of waste and the energy accessibility.

This study was conducted with the goal of analyze the feasibility of value the fig waste from the production of fig vinegar, in the Company Mendes Gonçalves, in order to produce a source of renewable energy. Therefore, the present work had also the purpose of answer and solve the environmental problem of the Company Mendes Gonçalves, improving its efficiency and energetic sustainability.

For the anaerobic digestion characterization was also necessary develop an expeditious technique to determine the methane concentration in the produced biogas. For this purpose, it was adapted the method presented by Abdel-Hadi (2008).

It was also essential to develop and validate the method of determine the fraction of carbon in liquid and solid samples with many suspended solids using the analytical equipment *Shimadzu SSM 5000A*. The referred equipment allows the determination of carbon mass in solid samples by catalytic oxidation and CO₂ detection formed by non-dispersive infrared spectrophotometry. Thus, it was verified that the developed method is suitable to determine the mass of carbon in solid samples and could be applied to samples taken from the anaerobic reactor, which allowed monitoring its operation.

In order to study the potential of fig waste, through anaerobic digestion process, the installation of a reactor was done in the laboratory of the Department of Chemical and Biological Engineering. Thus, some process parameters were monitored during around 10 months, such as, the temperature, pH, the carbon concentration and the total volatile solids of the reactor, also as the quantity and concentration of methane from the biogas that was formed.

The study was conducted in a mesophilic process where the temperature varied in the range of 36-39 °C, and a pH between 4.3 to 7.1 (temperature average of 37.9 ± 0.5 °C and pH mean of 6.1 ± 0.4). With respect the humidity of the feeding waste to the reactor, the value pointed 0.851 ± 0.027 g_{water}/g_{wet solid}, and a volatile solids content of 0.701 ± 0.152 g_{volatile solid}/g_{dry solid} and a carbon content of 0.492 ± 0.122 gC/g_{dry solid}. During this experimental work 13 experiments were done in *batch* in a first period with a duration of approximately one month, and in a second phase only around one week.

In the study of this process the maximum production of biogas was 126.09 mL/gVS. In terms of the methane, the production ranges between 33-88% with a mean composition of $55.4 \pm 12.6\%$ and a maximum daily production of CH₄ of 33 mL/gVS/d.

Abstract

It was verified that the higher specific production of methane occurred in the initial period, after the addition of pulp fig, which might indicate that the waste fig have a fraction of organic matter easily biodegradable which is digested quickly by anaerobic processes, this fact indicate much lower biogas formation.

It was also concluded that the carbon mass fraction of added waste converted in biogas is quite reduced (0.044 ± 0.022), wherein, in the experiment which showed better results 8.3% of the feed carbon was removed in biogas form, which denote that the biogas conversion of this waste might not be economically attractive.

Analyzing the potential production of biogas through anaerobic digestion of the waste from vinegar production of fermented fig pulp, it was concluded that the annual waste production of 168 tones that the Company Mendes Gonçalves shows would have an annual production of 40670 MJ of energy. This value would be translated into 4522 kW/h of electrical energy, corresponding to a capital value of 723€.

This lower profitability allows concluding that without changing procedures in the presented thesis, the project is not economically attractive in result of the reduced efficiency of biogas formation.

Keywords: Anaerobic digestion, biogas, waste of fig vinegar.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 A Empresa alimentar geradora do resíduo em estudo	7
1.3 Organização da Tese.....	7
1.4 Digestão Anaeróbia	8
1.4.1 Fases do Processo de Digestão Anaeróbia	8
1.4.1.1 Hidrólise	10
1.4.1.2 Acidogénese	11
1.4.1.3 Acetogénese.....	11
1.4.1.4 Metanogénese	12
1.4.2 Fatores que influenciam a atividade biológica	12
1.4.2.1 Temperatura.....	12
1.4.2.2 pH	13
1.4.2.3 Razão C/N	13
1.4.3 Vantagens e desvantagens do processo de digestão anaeróbia.....	14
1.4.4 Produtos da digestão anaeróbia	14
Capítulo 2 - Procedimento experimental	17
2.1 Instalação laboratorial	17
2.2 Materiais e Métodos	18
2.2.1 Determinação do Teor de Metano no Biogás	19
2.2.2 Determinação do Carbono Total nas amostras líquidas	20
2.2.3 Determinação do Carbono Total nas amostras sólidas	21
2.2.4 Azoto Total	22
2.2.5 Sólidos Totais e Sólidos Voláteis Totais	22
2.3 Modo de operação do reator	23
Capítulo 3 - Validação do Método Analítico de Determinação de Carbono em Amostras sólidas	31
3.1 Avaliação indireta.....	31
3.1.1 Quantificação.....	31
3.1.1.1 Curvas de calibração.....	32

Índice

3.1.1.2 Limite de detecção	40
3.1.1.3 Limite de quantificação.....	42
3.1.1.4 Sensibilidade	42
3.1.2 Precisão	43
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	45
4.1 Desempenho do reator anaeróbio ao longo do projeto	45
4.2 Balanço ao Carbono	61
4.3 Produção Energética	70
Capítulo 5 - Conclusões gerais e propostas para futuros trabalhos.....	71
Capítulo 6 - Referências Bibliográficas	75

Índice de Figuras

Figura 1 - A produção de biogás na Europa (adaptado de Deublein et al., 2008).....	3
Figura 2 - Diagrama do processo de degradação de material orgânico através da digestão anaeróbia (adaptado de Grady et al., 1999).	10
Figura 3 - Subprodutos e suas aplicações resultantes do processo de digestão anaeróbia (Gonçalves, 2010). ...	15
Figura 4 - Principais utilizações do biogás (adaptado de Pires, 2009).	16
Figura 5 - Instalação laboratorial de digestão anaeróbia. (Legenda: 1 - Placa de Agitação; 2 - Torneira que permite a retirada da amostra; 3;9 - Reator; 4 - Abertura onde é inserida a solução de NaOH; 5;10 - Termómetro; 6 - Tubagem por onde passa o biogás produzido pelo sistema; 7 - Tubagem por onde circula a água de aquecimento 8 - Agitador magnético; 11 - Sistema de recolha do biogás; 12 - Banho termostatzado; 13 - Unidade de controlo do aquecimento;).....	17
Figura 6 - Montagem laboratorial. (Legenda: 1 - Banho de aquecimento; 2 - Montagem da recolha de biogás; 3 - Local onde é retirada a amostra de biogás.)	18
Figura 7 - Montagem do medidor de Biogás. (Legenda: 1 - Membrana onde é injetada a amostra de biogás; 2 - Torneira por onde é retirada a solução; 3 - Torneira na extremidade da coluna da esquerda; 4 - Funil por onde é inserida a solução de KOH.)	20
Figura 8 - Diagrama do funcionamento do analisador de carbono em amostras sólidas Shimadzu, modelo SSM-5000A (Shimadzu, 2008).....	21
Figura 9 - Exemplo de amostras para análise do teor de sólidos. (Legenda: 1- Amostras de sobrenadante em triplicado; 2- Amostras de lamas em triplicado; 3- Amostra de resíduo em triplicado; 4- Estufa (Nahita Model 631 Plus); 5- Exsicador; 6- Mufla.).....	23
Figura 10 - Indicação das opções para o processo de digestão anaeróbia usado no presente estudo (assinaladas com um tom mais escuro).	24
Figura 11 - Esquema do procedimento na abertura do reator, com uma hora de repouso para sedimentação das lamas. (Legenda: 1- Reator em agitação; 2 - fase do sobrenadante; 3 - fase de lamas.)	24
Figura 12 - Esquema do procedimento seguido para a análise dos parâmetros físicos das amostras recolhidas no final de cada experiência, aquando da abertura do reator, e do novo resíduo. (Legenda: 2 - Sobrenadante; 3 - Lamas; 4 - Resíduo de figo; 5 - Estufa a 105 °C; 6 - Exsicador; 7 - Balança; 8 - Mufla a 550 °C.)	25
Figura 13 - Esquema do procedimento seguido para a análise do carbono total no analisador Shimadzu SSM-5000A nas amostras recolhidas no final de cada experiência, aquando da abertura do reator, e do novo resíduo. (Legenda: 1 - Frigorífico; 2 - SSM - 5000A.)	26
Figura 14 - Esquema do procedimento seguido para a análise de carbono e azoto totais da fase líquida das amostras de lamas e sobrenadantes recolhidas no reator. (Legenda: 1 - Centrifuga; 2 - Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.).....	27
Figura 15 - Esquema do procedimento de recolha de amostras semanais em cada experiência, efetuadas com o reator fechado.	28
Figura 16 - Representação gráfica do resultado das análises dos padrões com vista à construção da curva de calibração (as barras verticais indicam o desvio padrão das réplicas de cada amostra padrão).	34
Figura 17 - Representação da reta da curva de calibração da glicose.	35
Figura 18 - Curva de calibração polinomial da glicose.	36
Figura 19 - Esquema indicativo do objetivo da dissertação.	45
Figura 20 - Evolução da concentração dos parâmetros estudados ao longo de toda a experiência nas lamas, no resíduo e no sobrenadante.	50
Figura 21 - Representação dos dados referentes as lamas e ao sobrenadante de todos os parâmetros estudos.	52
Figura 22 - Variação do pH e da temperatura, ao longo das experiências.	54

Índice de Figuras

Figura 23 - Volume diário de biogás produzido (mL/dia) nas condições ambiente e a sua composição, nas várias experiências realizadas ao longo do estudo.	55
Figura 24 - Volume de biogás acumulado em cada uma das experiências realizadas.	57
Figura 25 - Volume de biogás acumulado por massa de sólidos voláteis adicionados no resíduo (mL/g SV).	58
Figura 26 - Variação do volume de metano produzido diariamente por unidade de sólido volátil adicionado (mL/g SV) ao longo das experiências.	60
Figura 27 - Esquema do balanço à massa de carbono no reator.	64
Figura 28 - Representação gráfica do balanço ao carbono realizado ao reator anaeróbio em termos de entradas, saídas, e balanço global.	66
Figura 29 - Relação entre a massa de carbono final e a massa de carbono inicial para cada experiência de digestão anaeróbia.	67
Figura 30 - Esquema que caracteriza o funcionamento do reator anaeróbio	69

Índice de Tabelas

Tabela 1 - O potencial de produção de metano por digestão anaeróbia de vários substratos.....	3
Tabela 2 - Gamas de temperatura usadas em processos de digestão anaeróbia.....	12
Tabela 3 - Composição típica do biogás.....	16
Tabela 4 - Lista dos reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental.....	19
Tabela 5 - Equipamentos utilizados no trabalho experimental.....	19
Tabela 6 - Caracterização das lamas utilizadas como inóculo (Abad, 2015).	23
Tabela 7 - Listagem do tipo de amostras, bem como dos parâmetros analisados e métodos utilizados na sua determinação.	28
Tabela 8 - Massa de resíduo e volumes de sobrenadante e lamas adicionados no início de cada experiência. ..	29
Tabela 9 - Resultados da análise dos 10 padrões (em triplicado) e respectivas médias.....	33
Tabela 10 - Informação necessária para o cálculo de DS^2	37
Tabela 11 - Réplicas dos padrões 1 e 10 usadas na validação da gama de trabalho.	38
Tabela 12 - Apresentação dos resultados obtidos para o teste de homogeneidade de variâncias.	40
Tabela 13 - Tabela resumo dos resultados obtidos para a curva de calibração linear obtida para a gama de trabalho (6 - 60 mg).....	42
Tabela 14 - Caracterização do resíduo de figo alimentado ao reator.	47
Tabela 15 - Caracterização do sobrenadante presente no reator anaeróbio ao longo do projeto.....	48
Tabela 16 - Caracterização das lamas.....	49
Tabela 17 - Dados da massa de carbono considerada como entrada do reator anaeróbio de cada experiência.	64
Tabela 18 - Dados da massa de carbono considerada como saídas do reator anaeróbio de cada experiência. ..	65
Tabela 19 - Fração de resíduo convertido em biogás ($m_{C,biogás} / m_{C,resíduo}$).....	68
Tabela 20 - Tabela de Fisher, para níveis de significância (α) de 0,100; 0,050; 0,025 e 0,010.....	78
Tabela 21 - Desvio padrão relativo à precisão intermédia na gama de trabalho.	81
Tabela 22 - Desvio padrão da repetibilidade e limites de repetibilidade obtidos em cada extremo da gama de trabalho do método em causa.	82
Tabela 23 - Resultados obtidos para os coeficientes de variação de repetibilidade de cada extremo da gama de trabalho.....	82
Tabela 24 - Representação dos resultados para o cálculo da média e desvio padrão da % SV e da humidade. ..	84
Tabela 25 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono.....	85
Tabela 26 - Resultados obtidos através do Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.....	86
Tabela 27 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono em amostras globais e amostras líquidas centrifugadas.	88
Tabela 28 - Resultados para o cálculo da %SV, bem como da humidade.	90
Tabela 29 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono em amostras globais e amostras líquidas centrifugadas.	93
Tabela 30 - Resultados obtidos através do Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.....	94
Tabela 31 - Resultados para o cálculo da %SV, bem como da humidade.	95
Tabela 32 - Dados para a determinação do volume de CH_4 por massa de sólidos voláteis, bem como volume de biogás acumulado por massa de sólidos voláteis.....	96
Tabela 33 - Determinação da massa de carbono no sobrenadante e nas amostras periódicas.	100
Tabela 34 - Determinação da massa de carbono nas lamas.....	101
Tabela 35 - Determinação da massa de carbono no resíduo.	101
Tabela 36 - Determinação da massa de carbono no biogás.	102
Tabela 37 - Dados para a determinação do teor de carbono médio existente na mistura da amostra de pH. ..	105

<i>Tabela 38</i> - <i>Determinação da massa de carbono nas amostras da mistura retirada do reator.....</i>	<i>106</i>
---	-------------------

Simbologia e abreviaturas

DA - Digestão Anaeróbia

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

GC-FID - Gas Chromatography - Flame Ionization Detector

GEE - Gases de Efeito de Estufa

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

OFMSW - *Organic Fraction Municipal Solid Waste*

PPRU - Programa de Prevenção de Resíduos Urbanos

RUB - Resíduos Urbanos Biodegradáveis

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SSM - *Solid Sample Module*

ST - Sólidos Totais

SVT - Sólidos Voláteis Totais

TC - *Total Carbon*

TOC - *Total Organic Carbon*

TN - *Total Nitrogen*

W - massa

Capítulo 1 – Introdução

No presente capítulo após a realização do enquadramento do tema da dissertação é efetuada uma breve apresentação da empresa que disponibilizou o resíduo objeto de estudo no presente trabalho. Posteriormente, é apresentada a estrutura da tese e descrito o processo de digestão anaeróbia usado no projeto.

1.1 Enquadramento do tema

É sabido que a utilização dos recursos naturais deve ser feita de um modo racional, pois a sua má utilização compromete o ambiente. Por outro lado, a energia desempenha um papel importante nas atividades humanas, havendo a nível nacional um subaproveitamento das energias endógenas. Uma das fontes endógenas muito promissora é a biomassa, uma vez que possui um elevado potencial energético e, para além de reduzir os impactos negativos associados à queima de combustíveis fósseis como o carvão, o petróleo e o gás natural, possibilita a utilização de materiais produzidos localmente e de substratos sustentáveis, como sejam os resíduos agrícolas, os resíduos sólidos urbanos, os resíduos hospitalares e os resíduos industriais, criando assim benefícios económicos e ambientais evidentes (Pereira, 2013). O recurso à biomassa como fonte endógena de energia é cada vez mais importante e enquadra-se, pois, no paradigma de procurar soluções para a valorização de resíduos, de forma a diminuir os danos causados no ambiente e a permitir a preservação dos recursos naturais (Modolo, 2006).

A gestão de resíduos envolve a produção, o armazenamento, a recolha e transporte, e o processamento final dos resíduos sólidos. Mostra-se necessário assegurar, sempre que possível, a prevenção na geração de resíduos, pois, conforme se referiu anteriormente, para além de serem prejudiciais para o ambiente, os resíduos acarretam uma perda significativa de recursos. Assim, os princípios de gestão de resíduos impõem que seja seguida uma hierarquia de destino preferencial, na qual, depois da prevenção, deve ser privilegiada a reutilização e a reciclagem, a recuperação energética e, finalmente, a deposição adequada dos resíduos. Inserido nesta estratégia de gerir adequadamente os resíduos, encontra-se o processo de digestão anaeróbia segundo o qual se valoriza um resíduo com a produção de um combustível passível de ser valorizado.

O processo de digestão anaeróbia de efluentes líquidos e de resíduos sólidos apesar de já ser utilizado com frequência em alguns países europeus, ainda é pouco comum em Portugal. No entanto, diretivas europeias, nomeadamente a Diretiva 2009/28/CE de 23 de abril, que aborda o controlo do consumo de energia na Europa e a necessidade de aumentar a produção de energia através de fontes renováveis, vem agudizar a necessidade do país evoluir no sentido de valorizar todas as formas de obtenção de energia por fontes renováveis, por um lado, e de reduzir a fração de resíduos enviados para aterro, por outro. Efetivamente, a Diretiva 1999/31/CE, de 26 de abril, veio obrigar os Estados-membros a desviar os resíduos urbanos biodegradáveis dos aterros de forma a reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente

resultantes da sua deposição. Esta legislação comunitária acabou por ser plasmada a nível nacional no Programa de Prevenção de Resíduos Urbanos (PPRU) que tem como objetivo fundamental propor medidas, metas, ações e mecanismos para a operacionalização e monitorização dos resíduos urbanos, com vista à redução da sua quantidade e perigosidade, e foi publicada em Diário da República, através do Despacho n.º 3227/2010, de 22 de fevereiro. Definiu-se que a quantidade de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) destinados a aterro deveria ser reduzida (em massa) para 75% em 2006, 50% em 2009 e 35% em 2016, em relação aos resíduos produzidos em 1995 (Despacho n.º 3227/2010). Em 2006 foram depositadas 1 687 050 toneladas de RUB, valor ligeiramente inferior às 1 689 540 toneladas de matéria orgânica aceitável em aterro de acordo com este programa. Uma estratégia que permitirá o cumprimento destes objetivos passa pela digestão anaeróbia da fração biodegradável dos RSU em unidades de valorização orgânica (PERSU, 2014).

A valorização energética destes resíduos contribui, pois, para a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) e, consequentemente para o cumprimento das metas estabelecidas no Protocolo de Quioto, que previu, para Portugal, uma redução em 8% das emissões de GEE no período de 2008-2012 (Despacho n.º 3227/2010). A Diretiva “Aterros” pode auxiliar a alcançar as metas europeias na redução das emissões de GEE, pela recuperação de metano e devido ao desvio do aterro dos RUB. O processo de digestão anaeróbia de resíduos apresenta, pois, um elevado potencial sendo um instrumento fundamental da gestão de resíduos, bem como da produção de energia por fontes renováveis. O elevado volume de resíduos biodegradáveis agro-industriais e agropecuários produzidos pode, pois, ser valorizado pelo processo de digestão anaeróbia, tornando estes resíduos importantes substratos para a produção de biogás (Nunes, 2011). Em particular, os resíduos provenientes da indústria alimentar podem ser utilizados para a produção de biogás contribuindo para a redução da quantidade muito elevada de resíduos, obtida tipicamente deste tipo de indústrias, e simultaneamente com a obtenção de energia através da digestão anaeróbia, substituindo-se assim os combustíveis fósseis (Viklund et al., 2015).

A produção de biogás para valorização energética de resíduos apresentam um potencial muito elevado, que já se encontra a ser aproveitado por alguns países europeus, conforme se pode observar na figura seguinte em que é apresentada a produção de biogás em alguns países europeus.

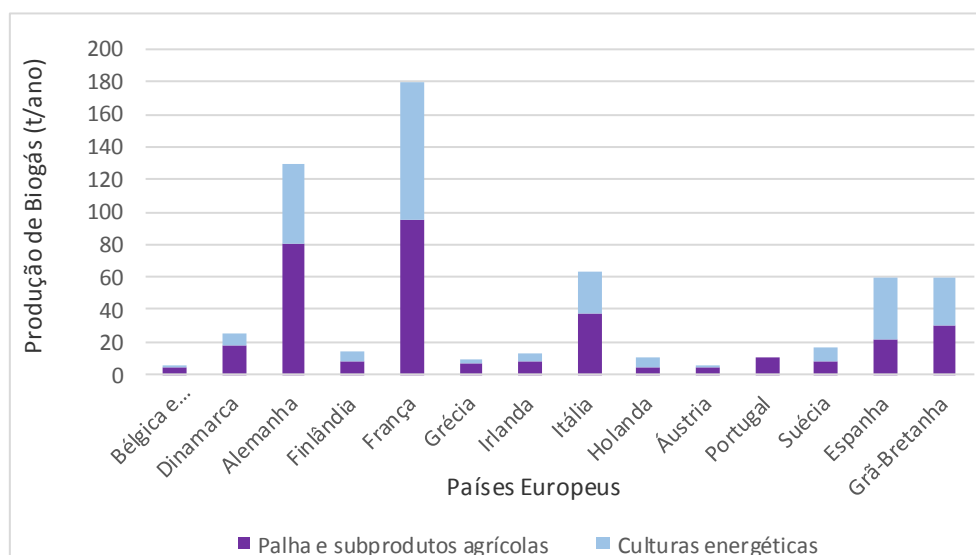


Figura 1 - A produção de biogás na Europa (adaptado de Deublein et al., 2008).

Conforme se pode observar na figura anterior, Portugal apresenta ainda um grande potencial de aproveitamento de biogás, quando comparado o seu desempenho com países como a França ou a Alemanha.

Diversos trabalhos têm sido realizados com vista a caracterizar a digestão anaeróbia de resíduos de vários tipos. De seguida, apresenta-se uma tabela na qual se identificam diversas publicações em que foram determinados valores de produção do biogás por digestão anaeróbia, com incidência em experiências realizadas e semelhantes às desenvolvidas no presente trabalho: estado mesófilo e resíduos com origem na indústria alimentar.

Tabela 1 - O potencial de produção de metano por digestão anaeróbia de vários substratos.

Substrato e Inóculo	Características do Sistema de Digestão Anaeróbia	Resultado	Ref.
Substrato - Resíduos Alimentares 12,9 ST (%); 12,5 SV (%) pH = 3,9	Batch e semi- contínuo		
	Resíduo de cozinha - a amostra era esmagada num liquidificador para um tamanho médio de 2 mm	520 m ³ CH ₄ /ton ST	(Zhang et al., 2005 ¹ , citado em Ariunbaatar et al., 2014)
	pH = 7, Mesofílica		
	32 dias operação		

¹Zhang, B, Zhang, LL., Zhang, SC., Shi, HZ., Cai, WM., (2005). The influence of pH on hydrolysis and acidnogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion, *Environmental Technology*. Vol. 26, pp. 329–39.

Substrato e Inóculo	Características do Sistema de Digestão Anaeróbia	Resultado	Ref.
Substrato - Resíduos Alimentares 17,6 0± 0,35 ST (%) 85,91 ±1,27 SV/ST (%) pH= 4,68 ± 0,14 Inóculo - pH= 7,04 ± 0,27 5,78 ± 0,42 ST (%) 63,66 ±1,68 SV/ST (%)	Mesofílica contínuo	546 m ³ CH ₄ /ton SV	(Wang et al., 2009 ² , citado em Ariunbaatar et al., 2014)
Substrato - Resíduos de fruta e vegetais Inóculo - 950 kg Estrume de porco digerido 5,15 ST (%); 76,7 SV (ST %) 47,13 C (ST %)	Reator tubular Mesofílica (35 ± 0.5 ° C) 5 - 25 Dias de operação	430 Nm ³ CH ₄ /ton SV	(Scano et al., 2014)
Substrato - Resíduos alimentares	Mesofílica	400-600m ³ CH ₄ /ton SV	(Schnürrer et al., 2010)
Substrato - Resíduos de frutas e vegetais	Mesofílica	200-500 m ³ CH ₄ /ton SV	(Schnürrer et al., 2010)
Substrato - OFMSW 5 ST (%), 81- 92 SV (%)	Mesofílica 15 dias de operação	300-400 m ³ CH ₄ /ton SV	(Davidsson et al., 2007)
Substrato - Beterraba	Mesofílica	300-800 m ³ CH ₄ /ton SV	(Schnürrer et al., 2010)

² Wang, X., Zhao, Y., (2009). A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. *Int J Hydrogen Energy*. Vol. 34, pp. 245–54.

Substrato e Inóculo	Características do Sistema de Digestão Anaeróbia	Resultado	Ref.
Substrato - Resíduos sólidos de alimentos 25,7 ST%; 23,4 SV% pH = 4,4 Inóculo - pH = 7,5 3,0 ST%; 1,2 SV%	Mesofílica ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) Reator cilindro de vidro de 1L (volume usado= 0,8 L) 27 dias de operação Era agitado manualmente uma vez por dia	540 m ³ CH ₄ /ton SV	(Zhang et al., 2013)
Substrato - Resíduos líquidos de alimentos 6,8 ST%; 5,2 SV% pH = 4,1 Inóculo - pH = 7,5 3,0 ST%; 1,2 SV%	Mesofílica ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) Reator cilindro de vidro de 1L (volume usado= 0,8 L) 27 dias de operação Era agitado manualmente uma vez por dia	390 m ³ CH ₄ /ton SV	(Zhang et al., 2013)
Substrato - Estrume de gado, porcos e galinhas	Mesofílica	100-300 m ³ CH ₄ /ton SV	(Schnürrer et al., 2010)
Substrato - Resíduos de matadouros	Mesofílica	700 m ³ CH ₄ /ton SV	(Schnürrer et al., 2010)
Substrato - Resíduos de alimentos crus 23,1 ST%; 21,0 SV% pH = 4,2 Inóculo - pH = 7,5 3,0 ST%; 1,2 SV%	Mesofílica ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) Reator cilindro de vidro de 1L (volume usado= 0,8 L) 27 dias de operação Era agitado manualmente uma vez por dia	405 m ³ CH ₄ /ton SV	(Zhang et al., 2013)

Substrato e Inóculo	Características do Sistema de Digestão Anaeróbia	Resultado	Ref.
Substrato - Resíduo de laranja Industrial (polpa e casca) 11,6 ST (%); 95,4 SV (ST %) pH= 3,5 Inóculo - pH = 8,2 1,1 ST (%) 53,2 SV (ST %)	Termofílica ($55 \pm 1^\circ\text{C}$) Reator CSTR de 4 L (volume usado= 3 L) 212 dias de operação	500-600 m ³ CH ₄ /ton SV	(Kapur et al., 2006)
Substrato - Resíduo de alimentos 22,85 ST (% Resíduos dos alimentos) 98,35 SV (ST%) pH = 4,4	Mesofílica 28 dias de operação 19,50 ST (% Resíduos dos alimentos) 69,50 SV (% Resíduos dos alimentos) pH = 7,30	472-482 m ³ CH ₄ /ton SV	(Tanimu et al., 2014)
Substrato - 1,4 kg de OFMWS diluído com 6 kg de água Inóculo - 0,6 kg de Resíduos de pocilga	Termofílica (55°C) 40 dias de operação	35 Nm ³ CH ₄ /ton SV	(Fantzi et al., 2011)
Substrato - Resíduos de alimentos 10,0 (g/ L) Inóculo - 100 ml	Mesofílica ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) Reator de vidro de 800 ml (volume usado= 500 ml) 40 dias de operação 20,2 \pm 0,2 ST (% Resíduos dos alimentos) 19,8 \pm 0,2 SV (% Resíduos dos alimentos) pH = 6,3 \pm 0,3	272,8 m ³ CH ₄ /ton SV	(Zhang et al., 2014)

1.2 A Empresa alimentar geradora do resíduo em estudo

O resíduo da produção de vinagre de figo que foi estudado no presente trabalho foi cedido pela empresa Mendes Gonçalves, SA. Trata-se de uma empresa portuguesa, sediada na Golegã, que iniciou a sua atividade em 1982 e se dedica essencialmente à produção de vinagres, molhos e condimentos. Possui uma das fábricas mais modernas da Europa, sendo, por isso, uma das mais procuradas pelas principais marcas de distribuição, encontrando-se selecionada como fornecedora certificada por algumas das maiores marcas do mundo (Gonçalves, 2014). Os produtos da empresa receberam já diversos prémios e distinções. Os Vinagres Peninsular obtiveram o prémio Produto do Ano 2008 e Sabor do Ano 2011. Por sua vez, os produtos *Creative* foram distinguidos na *Innoval Alimentária*, na *Gulfood Awards* 2011, e ficaram entre os 10 finalistas dos prémios *Trends & Innovations* na SIAL Canadá. A Mendes Gonçalves distribui produtos complementares para a restauração e representa, ainda, algumas marcas exclusivas de produtos gourmets (Gonçalves, 2014).

Dos produtos desenvolvidos destaca-se o vinagre, que é obtido pelo processo biológico de dupla fermentação, alcoólica e acética de produtos de origem agrícola. Na produção de vinagre de figo resulta um resíduo, a polpa do figo, que foi objeto de estudo neste projeto, com vista a avaliar a possibilidade da sua valorização energética por digestão anaeróbia. Atualmente o resíduo encontra-se a ser cedido gratuitamente a agricultores locais que o usam como ração animal.

1.3 Organização da Tese

A presente dissertação é composta por cinco capítulos, onde se aborda o trabalho de investigação feito ao longo do ano. Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento do tema, efetuada uma breve apresentação da empresa onde se gera o resíduo objeto de estudo no presente trabalho, apresentada a estrutura da tese e, finalmente, descrito o processo de digestão anaeróbia usado no projeto.

No capítulo 2 é descrita a instalação laboratorial utilizada para a produção de biogás, o seu modo de operação, bem como os materiais e os reagentes usados ao longo de toda a experiência na análise dos parâmetros selecionados para a monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia. São, também, abordados os métodos analíticos utilizados nessa caracterização.

O capítulo 3, aborda a validação do método analítico de determinação do teor de carbono em amostras sólidas. Decorrente da utilização deste novo método analítico necessário para a caracterização das amostras de lamas, houve necessidade de assegurar a credibilidade das análises realizadas no trabalho experimental, por forma a garantir resultados confiáveis e interpretáveis.

Os resultados obtidos no trabalho laboratorial, bem como a sua discussão são apresentados no capítulo 4, no qual se caracteriza o substrato utilizado, bem como o desempenho do reator, com base nos parâmetros físico-químicos analisados.

Finalmente, no capítulo 5 é feita uma síntese do trabalho, mencionando as principais conclusões do capítulo anterior face aos objetivos da dissertação e são apresentadas algumas sugestões para futuros trabalhos.

1.4 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um tratamento biológico bastante atrativo quando comparado com processos como a compostagem e a incineração pois: a) leva a uma menor produção de biomassa residual, b) apresenta menos limitações em termos de eventual carência de nutrientes, c) caracteriza-se por uma remoção mais eficaz de microrganismos patogénicos bem como por a atividade microbiológica se manter durante um período longo de tempo sem alimentação e, finalmente, d) produz biogás, que constitui uma fonte de energia endógena e renovável (Silveira, 2009; Ribeiro, 2004). A digestão anaeróbia realizada de forma confinada possibilita a degradação de materiais orgânicos, prevenindo a emissão de metano para a atmosfera e possibilitando o aproveitamento energético do biogás formado (Pereira, 2013). O biogás pode ser utilizado como sucedâneo de combustíveis fósseis, reduzindo o impacto ambiental, quer em termos de aquecimento global, quer no que se refere à contribuição para a deposição ácida (Pereira, 2013; Chen et al., 2007). Para além da energia produzida pela digestão anaeróbia, também é produzido durante o processo um resíduo, designado de “digerido”, que pode ser utilizado como fertilizante, dependendo das suas características (Chynoweth et al., 2001).

1.4.1 Fases do Processo de Digestão Anaeróbia

Os resíduos são, em geral, compostos orgânicos, que podem ser divididos em diferentes grupos biológicos: glícidos, proteínas e lípidos. O mais importante constituinte dos resíduos biodegradáveis são os glícidos, que incluem celulose, açúcar e amido. Seguem-se as proteínas, das quais faz parte um conjunto de materiais orgânicos compostos por grupos de aminoácidos. Por fim, encontram-se os lípidos, que são maioritariamente constituídos por ácidos gordos. Durante a digestão anaeróbia os compostos mencionados anteriormente sofrem um processo de degradação, através de vias metabólicas complexas, que se processam a partir de reações biológicas envolvendo uma inter-relação de processos químicos e físicos. Nestas reações que ocorrem no processo de digestão anaeróbia em diferentes etapas, é importante a ação coordenada e combinada de diferentes tipos de bactérias anaeróbias facultativas e estritas. Este processo ocorre naturalmente no meio ambiente, mas nos processos de digestão anaeróbia em digestores, é possível assegurar o controlo das condições ambientais em que decorre o processo (Pereira, 2013).

Na digestão anaeróbia, os microrganismos presentes são divididos em 4 grandes grupos de bactérias, devido aos seus comportamentos fisiológicos distintos; bactérias hidrolíticas, bactérias acidogénicas fermentativas, bactérias acetogénicas e, por fim, as bactérias metanogénicas (Grady et al., 1999).

O primeiro e segundo grupo, composto por bactérias hidrolíticas e bactérias acidogénicas fermentativas, incluem as bactérias que hidrolisam os polímeros em monómeros e estes em acetato, hidrogénio, dióxido de carbono e aminoácidos. Estas bactérias são responsáveis pela fase de hidrólise e acidogénese. Seguidamente, tem-se as bactérias acetogénicas que se podem dividir em dois subgrupos: as bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio, que promovem a oxidação anaeróbia dos ácidos gordos voláteis, gerados na etapa anterior de degradação, em acetato. Estas bactérias em relação às bactérias fermentativas, apresentam a limitação da sua atividade poder ser inibida em resultado da acumulação de hidrogénio no digestor. Ainda dentro do grupo das bactérias acetogénicas, existem as bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio, que produzem acetato a partir de hidrogénio e de dióxido de carbono, contribuindo para uma baixa pressão de hidrogénio no sistema (Monte, 2010). Estas bactérias são dificilmente encontradas no processo, pois elas competem com as bactérias metanogénicas, tendo estas maior sucesso na competição pelo hidrogénio. Por fim, há as bactérias metanogénicas, que se dividem, por sua vez, também, em dois subgrupos diferentes, e que utilizam os produtos das bactérias acetogénicas como substratos essenciais. As que são designadas de bactérias metanogénicas acetoclásticas utilizam o ácido acético (CH_3COOH) e produzem a maior parte de metano (CH_4) existente no digestor. As bactérias metanogénicas hidrogénofílicas, produzem metano (CH_4) através da redução do dióxido de carbono (CO_2). As bactérias metanogénicas, tanto de um subgrupo como do outro, são estritamente anaeróbias, pois vivem e proliferam em meios totalmente anaeróbios. Pelo facto de estas bactérias possuírem uma velocidade de crescimento inferior à das bactérias acetogénicas, podem sofrer *wash-out* se o tempo de retenção hidráulico for reduzido (Russo, 2005; Pereira, 2013).

O processo de degradação anaeróbia pode, pois, dividir-se em quatro fases: Hidrólise, Acidogénese, Acetogénese e Metanogénese (Russo, 2005; Pereira, 2013; Hessami et al., 1996; Appels et al., 2008). Na Figura 2 encontra-se representado o esquema das conversões anaeróbias que ocorrem durante o processo de degradação de material orgânico.

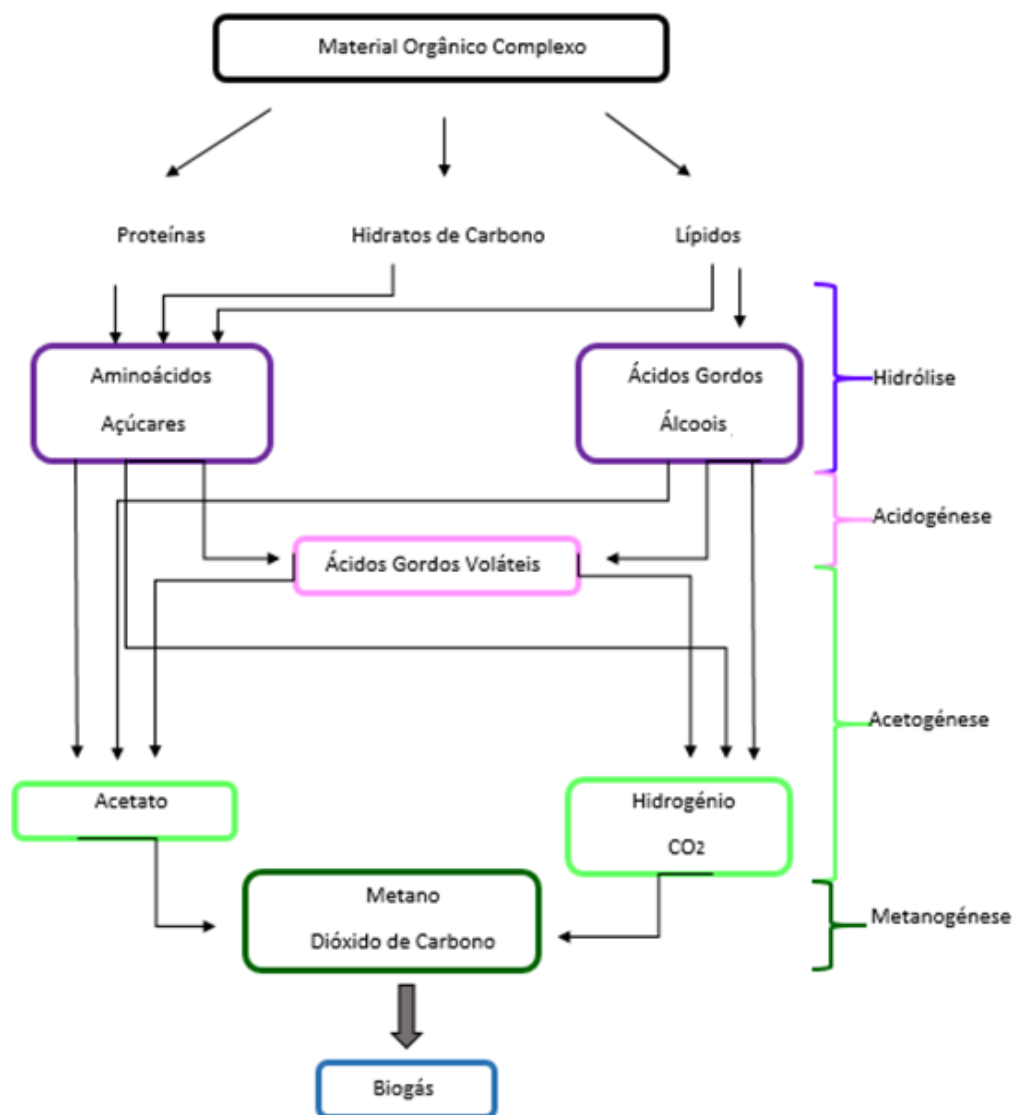


Figura 2 - Diagrama do processo de degradação de material orgânico através da digestão anaeróbia (adaptado de Grady et al., 1999).

Em seguida será explicado cada uma das fases de degradação de material orgânico na digestão anaeróbia. É importante mencionar que cada grupo de bactérias que intervém no processo de digestão anaeróbia, funciona de forma sequencial, pelo que os produtos de um grupo funcionam como substrato para os grupos de bactérias seguintes.

1.4.1.1 Hidrólise

A hidrólise é o primeiro passo do processo da degradação de materiais orgânicos durante a digestão anaeróbia. Esta fase consiste na degradação e simplificação de compostos de elevado peso molecular, como as proteínas, os glícidos e os lípidos presentes nos resíduos, em substâncias orgânicas solúveis, que possam ser assimiláveis pelas bactérias, como açúcares, aminoácidos e ácidos gordos (Hall et al., 2012). Nesta fase pode-se atingir uma concentração de gases com uma percentagem de 80% de dióxido de carbono e 20% de hidrogénio, mas para tal é necessário ter em conta alguns fatores que influenciam a eficiência da atividade das

bactérias, tais como, a composição e a concentração do substrato, o pH, a temperatura no reator e o tempo de residência do substrato no reator (Pereira, 2013; Russo, 2005). O pH para a sobrevivência destas bactérias deverá estar na gama de 5-8 e a temperatura ótima é cerca de 35-55°C (Hessami, et al., 1996). As bactérias fermentativas, que estão presentes nesta etapa da digestão anaeróbia representam aproximadamente 90% da população bacteriana presente num digestor anaeróbio.

1.4.1.2 Acidogénese

Na acidogénese os monómeros resultantes da hidrólise são utilizados como substratos para as bactérias acidogénicas fermentativas. Estas bactérias dão origem a ácidos gordos voláteis, álcoois, ácido láctico, amónia, sulfuretos e menores concentrações de hidrogénio, dióxido de carbono e ácido acético (Carrilho, 2012; Russo, 2005). Nesta fase as bactérias presentes podem ser as bactérias anaeróbias estritas e anaeróbias facultativas. Algumas delas, existindo nos digestores boas condições operacionais, utilizam hidrogénio para a produção de ácido acético e, por isso, é que, como se disse anteriormente, a concentração de hidrogénio é reduzida (Pereira, 2013). Tal como na hidrólise, também nesta fase, é importante o controlo do valor de pH e da concentração de substrato existente no digestor, pois elevadas concentrações de substrato têm um efeito no reator semelhante ao da diminuição do pH: o principal produto da degradação sofre uma alteração, ocorrendo a conversão de acetato em butirato e, posteriormente, em etanol. Se se atingir no reator o valor de pH igual a 4, o processo fermentativo pode parar (Silveira, 2009).

1.4.1.3 Acetogénese

Na acetogénese todos os produtos formados na fase acidogénese são agora transformados pelas bactérias acetogénicas, dando origem a produtos que irão constituir os substratos utilizados na fase seguinte da metanogénese. Como foi dito anteriormente, a temperatura do meio influencia as várias fases do processo de digestão anaeróbia. Na fase de acetogénese, a formação de H₂ a partir de ácidos orgânicos é favorecida a temperaturas mais elevadas. Já no processo de metanogénese (a fase que será descrita em seguida), o consumo de H₂ é menos eficiente a temperaturas elevadas. Em contrapartida, devido ao aumento da atividade bacteriana a velocidade de degradação dos ácidos orgânicos aumenta normalmente para temperaturas mais elevadas (Silveira, 2009).

A etapa de acetogénese assume um papel muito importante na conversão da matéria orgânica em metano, pois, para que a produção de energia seja economicamente viável, a conversão do substrato acetato em metano tem de ser rápida. Caso não se consiga essa taxa de conversão a fase metanogénica sofrerá inibição, e isso implicará que se obtenha acumulação dos produtos da hidrólise e acidogénese no digestor, sendo este o motivo mais comum para ocorrência de falhas operacionais no sistema de digestão anaeróbia (Pereira, 2013).

1.4.1.4 Metanogénese

Esta é a quarta fase e a última do processo de digestão anaeróbia, na qual o acetato, o hidrogénio e o dióxido de carbono são convertidos em metano pelas bactérias metanogénicas. Esta fase está, assim, dependente do bom funcionamento de todas as fases anteriores, pois são estas que possibilitam a formação do substrato para a atividade das bactérias metanogénicas (Silveira, 2009). Nesta fase o valor ótimo de pH, o que maximiza a eficiência das bactérias metanogénicas, encontra-se na gama 6,5 - 8,0, e a composição do biogás formado pode variar entre 50 a 75 % de metano e 50 a 25 % de dióxido de carbono (Hall et al., 2012). Na metanogénese a temperatura também é um fator que influencia a atividade das bactérias e, dependendo da temperatura no digestor, podem existir dois tipos de bactérias ativas: as bactérias mesófilas, que apresentam atividade para temperaturas entre 25 e 40°C, e as bactérias termófilas, que se encontram ativas para temperaturas superiores, entre valores de 50 a 65°C (Sitorus, 2013).

1.4.2 Fatores que influenciam a atividade biológica

As reações da degradação da matéria orgânica são condicionadas, não só pelas características intrínsecas do substrato, como também por outros parâmetros, que se devem ter em conta para que estes não prejudiquem o processo de digestão anaeróbia. Cada um dos grupos de bactérias tem as suas condições de funcionamento, o que torna o processo complexo. Sendo assim, diversos fatores devem ser tomados em conta, tais como: a temperatura, o pH, e a razão carbono/azoto (C/N) (Khalid et al., 2011).

1.4.2.1 Temperatura

A temperatura é um dos fatores que afeta o processo de digestão anaeróbia, influenciando o tipo de bactérias que se desenvolve, a sua velocidade de crescimento e consequentemente, a produção de biogás. A maximização do rendimento de produção de biogás observa-se em torno dos 18°C, 37°C e 55°C, apesar do processo de digestão anaeróbia ocorrer entre 2 e 70°C (Carrilho, 2012). As temperaturas abaixo dos 20°C não são as mais favoráveis ao funcionamento do digestor, devido à reduzida velocidade de crescimento das bactérias. A temperatura mais favorável para o funcionamento de um digestor é de 35°C, mas uma pequena variação para 30°C pode provocar um decréscimo na produção de biogás. Na Tabela 2 apresentam-se as gamas de temperaturas mais utilizadas na operação de um digestor anaeróbio (Sitorus, 2013).

Tabela 2 - Gamas de temperatura usadas em processos de digestão anaeróbia.

	Gama de Temperatura
Psicrofílica	5 - 25°C (Grady et al., 1999; Gerardi, 2003)
Mesofílica	25 - 40°C (Sitorusa et al., 2013)
Termofílica	50 - 65°C (Sitorusa et al., 2013)

As temperaturas mesofílica são as mais utilizadas num processo de digestão anaeróbia, visto ser a temperatura mais estável e a que otimiza o rendimento do processo no que respeita ao consumo de energia à produção de biogás. O desenvolvimento de processos de digestão anaeróbia sob temperaturas termofílicas também se pode mostrar interessante, na medida em que as bactérias a estas temperaturas degradam mais rapidamente os resíduos, produzem mais biogás e ocorre uma destruição dos organismos patogénicos (Khalid et al., 2011). No entanto, as temperaturas termofílicas apresentam uma desvantagem, pois para manter os digestores a altas temperaturas é necessário fornecer mais energia o que implica um acréscimo dos gastos energéticos. Por outro lado, sob condições termofílicas ocorre um aumento da concentração de amoníaco no meio que, pela sua toxicidade, constitui um inibidor para os microrganismos presentes (Berlian, 2013).

1.4.2.2 pH

Para além da temperatura e do desenvolvimento das populações microbianas, a variação de pH afeta o processo de estabilização do processo de digestão anaeróbia. As bactérias metanogénicas são mais sensíveis do que as bactérias fermentativas, visto que as bactérias metanogénicas sofrem inibição da sua atividade na presença de valores de pH inferiores a 6,2, enquanto as bactérias fermentativas conseguem coabitar numa gama de valores de pH mais ampla, entre 4,0 e 8,5. O valor ideal de pH, para que um digestor opere nas melhores circunstâncias, é um valor próximo de 7, idealmente, entre 6,8 e 7,2 (Khalid et al., 2011), apesar de se encontrar na bibliografia indicação de diferentes gamas de operação de acordo com o resíduo utilizado, conforme se referiu na Tabela 2.

1.4.2.3 Razão C/N

A razão entre a quantidade de carbono e azoto (C/N) existente nos materiais orgânicos que alimentam o processo tem um papel fundamental na digestão anaeróbia. Estes dois macro nutrientes, bem como, o enxofre, o hidrogénio, o fósforo, o magnésio e o cálcio são os nutrientes que existem em concentrações mais elevadas no processo de digestão anaeróbia. A existência de um desequilíbrio na razão de C/N causa uma libertação de elevadas quantidades de amoníaco e a acumulação de ácidos gordos voláteis. A gama da razão C/N mais adequada situa-se entre 20 e 35, sendo o valor ideal de 25 (Khalid et al., 2011).

Caso a razão de C/N seja baixa, indica que há uma elevada quantidade de azoto no meio, revelando uma acumulação de amoníaco no digestor, que, tal como já foi mencionado anteriormente, é um inibidor da atividade microbiológica pois é responsável por um aumento do pH, o que pode ser letal para as bactérias metanogénicas. Por outro lado, uma razão de C/N elevada, traduz um défice de azoto no meio, o que leva a uma diminuição da produção de biogás decorrente da diminuição da atividade das bactérias metanogénicas (Carrilho, 2012).

1.4.3 Vantagens e desvantagens do processo de digestão anaeróbia

Conforme foi referido anteriormente, a digestão anaeróbia de resíduos tem grandes vantagens ambientais, decorrentes essencialmente da redução de resíduos enviados para aterro e da sua valorização energética, contribuindo, assim, para diminuir o consumo de combustíveis fósseis com as vantagens já anteriormente elencadas.

No que se refere às desvantagens deste processo, podem-se referir os custos operacionais significativos, o que pode colocar em risco a sua viabilidade económica. Outro problema associado a este processo, reside no facto de o biogás que é produzido na presença de humidade, ácido sulfúrico, dióxido de carbono e outros gases corrosivos diminuir o tempo de vida e a fiabilidade dos equipamentos que o utilizam como combustível (Grady et al., 1999). Outra desvantagem neste processo deve-se à possibilidade de existirem fugas de metano, que ocorrendo causam um grande impacto no ambiente (Braber, 1995; Gonçalves, 2010).

1.4.4 Produtos da digestão anaeróbia

Os subprodutos resultantes da digestão anaeróbia dividem-se em três frações: a líquida, a sólida e, por fim, a gasosa, que são constituídas pelo digerido, que se divide em sobrenadante e lama digerida, e o biogás. Esta operação deve assegurar o adequado escoamento destes subprodutos, tendo em conta o equilíbrio com o ambiente e a sustentabilidade financeira. A fração sólida, constituída por lama digerida, pode ser utilizada como fertilizante agrícola, substrato no processo de compostagem e, caso não cumpra os valores legais permitidos para esse efeito, pode ser enviada para aterro. A fração líquida, tanto pode ser reutilizada no processo de digestão anaeróbia, através da recirculação, como pode também ser utilizada como fertilizante líquido (Pereira, 2013).

Na Figura 3 apresenta-se um esquema com a indicação dos subprodutos da digestão anaeróbia e as suas aplicações (Gonçalves, 2010).

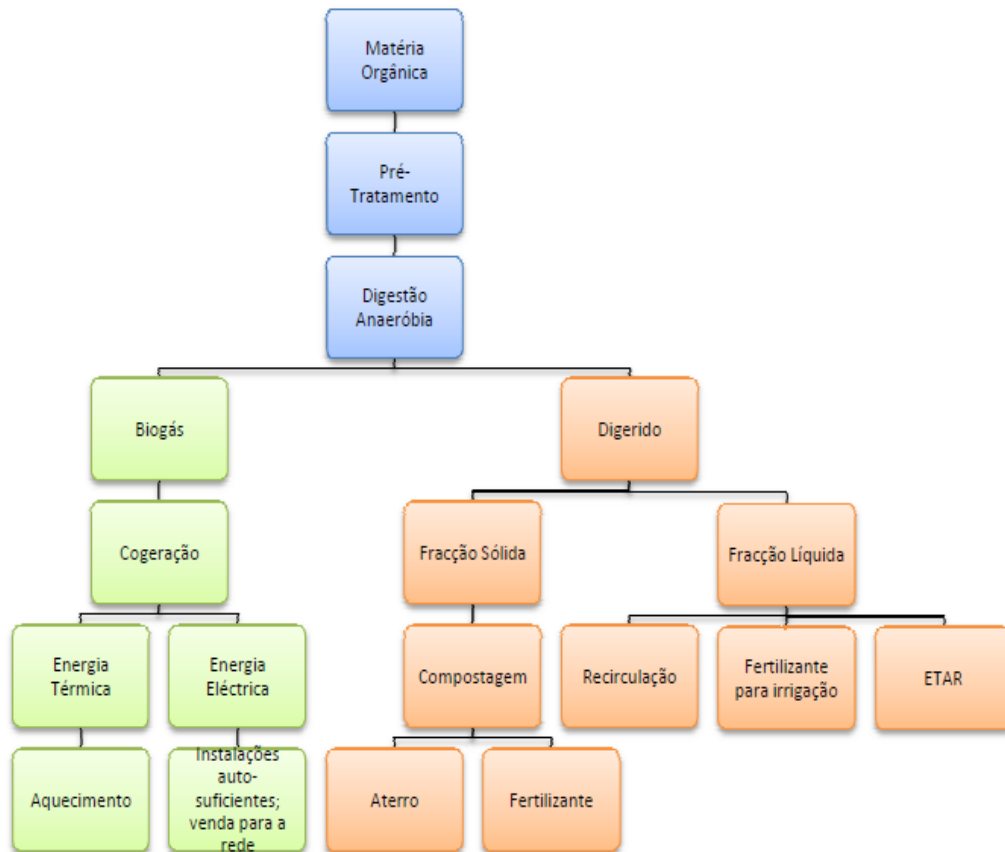


Figura 3 - Subprodutos e suas aplicações resultantes do processo de digestão anaeróbia (Gonçalves, 2010).

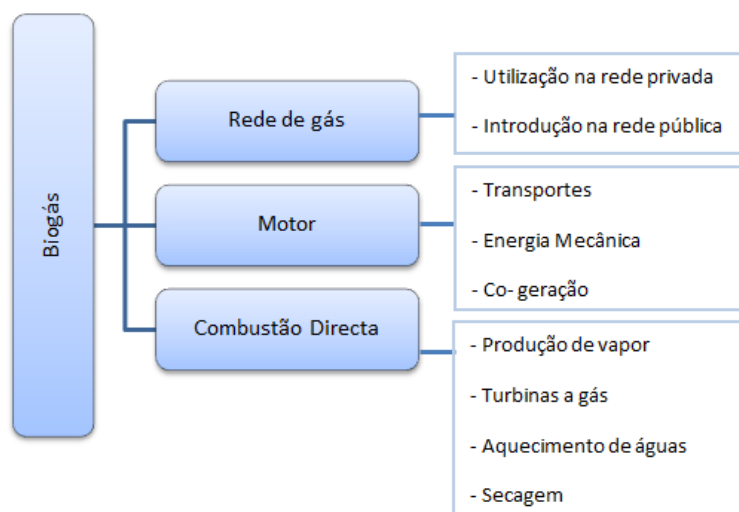
O biogás é uma forma de energia bastante flexível, utilizado para diversas aplicações, nomeadamente, como substituto de gás natural, em caldeiras para aquecimento de água e vapor para processos industriais. A sua constituição depende da quantidade de metano produzido durante o processo, o que, por sua vez, depende do substrato utilizado para alimentar os digestores, e de todos os parâmetros que já foram abordados anteriormente. Em média, o biogás tem uma composição volumétrica de aproximadamente 50 a 75% de metano, complementado essencialmente por dióxido de carbono (Pereira, 2013).

Na Tabela 3 apresenta-se a composição típica do biogás.

Tabela 3 - Composição típica do biogás.

Composto gasoso	Símbolo Químico	Teor (% v/v)
Metano	CH_4	55 – 70 (Deublein et al., 2008)
		60 - 65 (Gerardi, 2003)
Dióxido de carbono	CO_2	30 – 45 (Deublein et al., 2008)
		35 – 40 (Gerardi, 2003)
Sulfureto de hidrogénio	H_2S	0 - 0,5 (Deublein et al., 2008)
Azoto	N_2	0 - 5 (Deublein et al., 2008)
Amoníaco	NH_3	0 - 0,05 (Deublein et al., 2008)

A utilização desta fonte de energia pode ser diversa, apresentando-se de seguida um esquema onde são indicadas as várias aplicações do biogás.

**Figura 4** - Principais utilizações do biogás (adaptado de Pires, 2009).

Capítulo 2 - Procedimento experimental

No presente capítulo será apresentada a instalação laboratorial utilizada, bem como serão especificados os métodos e as características dos equipamentos usados para realizar as análises dos diferentes parâmetros estudados: carbono total, azoto total, metano, sólidos totais, sólidos voláteis totais e biogás.

2.1 Instalação laboratorial

Para a realização do trabalho experimental foi montada uma unidade de digestão anaeróbia à escala laboratorial. Na Figura 5 encontra-se a representação esquemática do processo de digestão anaeróbia (à direita) e uma imagem do reator usado neste estudo (à esquerda).

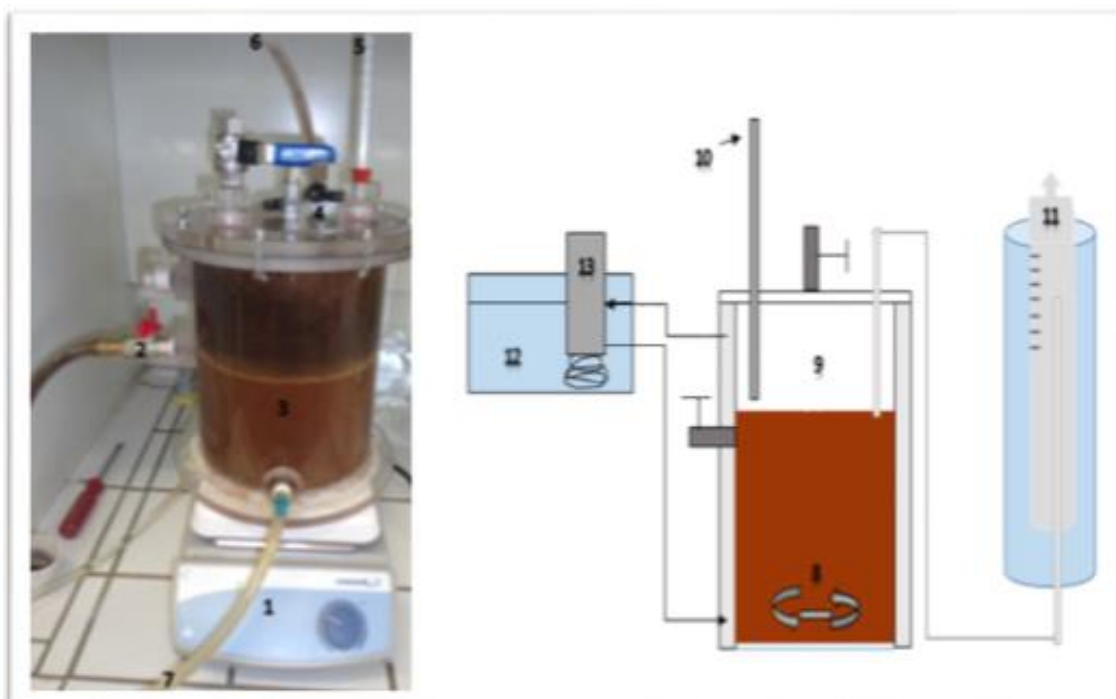


Figura 5 - Instalação laboratorial de digestão anaeróbia. (Legenda: 1 - Placa de Agitação; 2 - Torneira que permite a retirada da amostra; 3;9 - Reator; 4 - Abertura onde é inserida a solução de NaOH; 5;10 - Termómetro; 6 - Tubagem por onde passa o biogás produzido pelo sistema; 7 - Tubagem por onde circula a água de aquecimento 8 - Agitador magnético; 11 - Sistema de recolha do biogás; 12 - Banho termostático; 13 - Unidade de controlo do aquecimento;)

A instalação laboratorial utilizada no processo de digestão anaeróbia é constituída por um reator em acrílico de dupla parede, com 15 cm de diâmetro interno e um volume de aproximadamente 5 L cuja imagem se pode observar na Figura 5. O reator encontrava-se munido de um termómetro, de uma tubagem para saída do biogás, e diversas aberturas que funcionavam como tomas de amostragem, como se pode ver na mesma anterior. A abertura

indicada na Figura 5 com o item 4 era utilizada para a adição de solução de hidróxido de sódio utilizada na correção do pH da mistura no reator. A abertura indicada na Figura 5 como item 2 era utilizada para retirar amostras de sobrenadante com uma frequência semanal, após 1h de repouso dos sedimentos, pois o reator encontrava-se agitado por um agitador magnético para manter a mistura homogênea.

No presente trabalho o volume útil utilizado foi de 2 a 3 L. Conectado com este reator, encontrava-se uma unidade de recolha de biogás e o banho termostaticado que permitia manter o reator a operar a uma temperatura de cerca de 38 °C, cujas imagens se apresentam na Figura 6. O sistema de recolha de biogás baseia-se na sua retenção por deslocamento de água e permitia a colheita de amostras através de uma válvula de três vias que se pode observar na Figura 6 com o item 3.

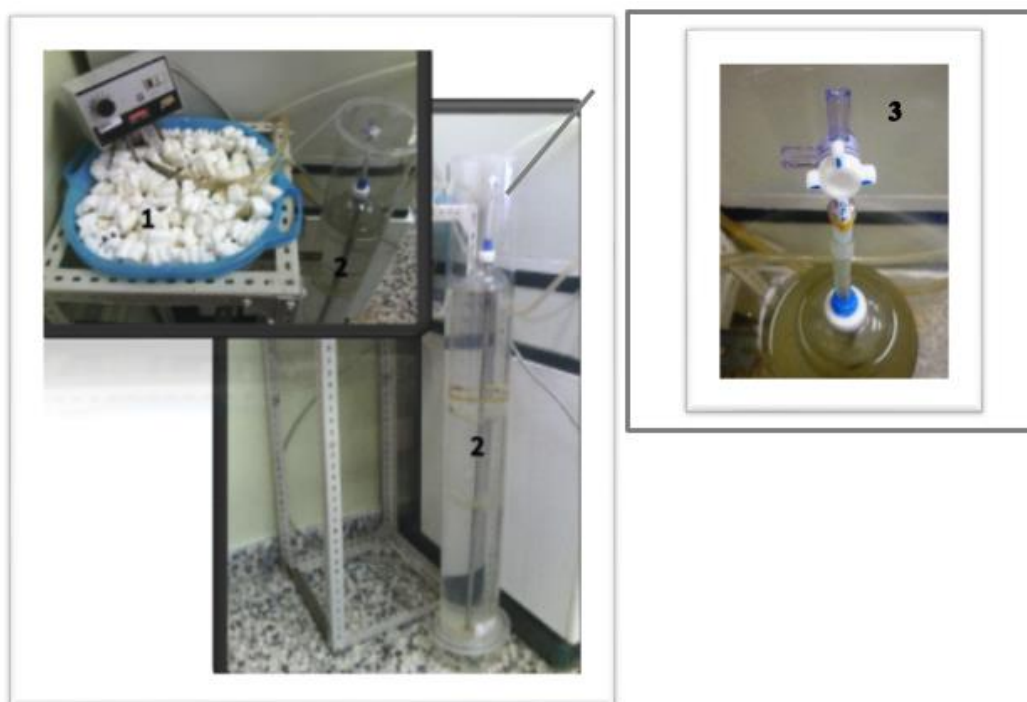


Figura 6- Montagem laboratorial. (Legenda: 1 - Banho de aquecimento; 2 - Montagem da recolha de biogás; 3 - Local onde é retirada a amostra de biogás.)

2.2 Materiais e Métodos

Neste estudo, a maior parte das soluções utilizadas foram preparadas em laboratório e de acordo com os protocolos de determinação dos parâmetros estabelecidos para a monitorização do processo anaeróbio a decorrer na instalação laboratorial. Os reagentes adquiridos comercialmente são identificados na tabela seguinte, em que se apresentam as soluções padrão, utilizadas para a construção das curvas de calibração usadas na validação do método de determinação de carbono em amostras sólidas, bem como os reagentes utilizados para a preparação das soluções usadas, mencionando, quando aplicável, o seu grau de pureza, o lote, e a marca do produto.

Tabela 4 - Lista dos reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental.

Reagente	Grau de Pureza (%)	Lote	Marca	Modelo
Solução tampão pH 4,01 ± 0,02			Prolabo	
Solução tampão pH 7,00 ± 0,02			Panreac	
D - (+) - Glucose	99,0	0000087617	Himedia	
Hidróxido de Sódio	98,9	1170123	Fisher Chemical	
	98,0	0000280407	Panreac	
Hidróxido de Potássio	87,5	2-26-37/39	Pronalab	
Ar sintético 5.0			Linde	UN 1956

O equipamento laboratorial utilizado ao longo deste estudo encontra-se descrito na tabela seguinte.

Tabela 5 - Equipamentos utilizados no trabalho experimental.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança	Hettler Toledo	
Estufa	Nahita	631 Plus
Analizador de carbono em amostras líquidas	Shimadzu	TOC-V CPN
Amostrador automático	Shimadzu	ASI-V
Analizador de carbono em amostras sólidas	Shimadzu	SSM – 5000A
Medidor do volume de biogás	-	-
Medidor de pH	Metrohm	691 pH Meter
Cabeça de aquecimento do banho termostatzado	Sotel	
Placa de agitação	VWR	VS – C7

De seguida descrevem-se os métodos analíticos utilizados para a determinação dos parâmetros analisados.

2.2.1 Determinação do Teor de Metano no Biogás

A determinação da concentração de metano no biogás formado no reator foi efetuada de acordo com o método proposto por Abdel-Hadi (2008), que consiste na determinação volumétrica do biogás remanescente após borbulhamento numa solução alcalina, que se assumiu ser formado exclusivamente por metano. Considerou-se, pois, que todo o CO₂ existente no biogás é absorvido e reage na solução alcalina em que o biogás borbulha. Para o efeito, foi construído um dispositivo em forma de U, cuja haste esquerda é constituída por uma coluna em vidro calibrada em termos volumétricos. Na base dessa coluna encontra-se uma membrana onde é injetada a amostra de biogás como é referenciado na Figura 7 como item 1. Na sua extremidade superior existe uma torneira que é fechada depois de a coluna estar totalmente preenchida com a solução absorvente. Este dispositivo com a forma de U é previamente preenchido com uma solução de hidróxido de potássio (KOH com 87,5% de pureza do laboratório Pronalab) com concentração de 20 g/L. Posteriormente, é injetada uma

amostra de 100 ml de biogás que é retirado com uma seringa do sistema de recolha de biogás do processo de digestão anaeróbia, anteriormente descrito. Após assegurar que o nível de líquido em ambas as hastes da instalação é igual (para garantir que a determinação volumétrica é efetuada à pressão atmosférica) determina-se o volume de metano existente na coluna da esquerda que corresponde à percentagem volumétrica de metano na amostra de biogás (Abed Hadi, 2008).



Figura 7 - Montagem do medidor de Biogás. (Legenda: 1 - Membrana onde é injetada a amostra de biogás; 2 - Torneira por onde é retirada a solução; 3 - Torneira na extremidade da coluna da esquerda; 4 - Funil por onde é inserida a solução de KOH.)

2.2.2 Determinação do Carbono Total nas amostras líquidas

A concentração em Carbono Total (TC) foi determinada por espectrofotometria de infravermelho não dispersiva, após combustão oxidativa num analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC-V CPN (Japão), acoplado a um amostrador automático (modelo ASI-V, Shimadzu, Japão). O gás transportador (ar sintético 5.0, UN 1956, Linde) passa a um caudal controlado de 150 mL/min através de um tubo de combustão onde o carbono total é oxidado a 680°C, a uma pressão de 300 kPa. Quando o sistema de amostragem automática injeta a amostra para dentro do tubo de combustão, o TC na amostra é oxidado cataliticamente ou decompõe-se para formar dióxido de carbono. O gás de arraste transporta os produtos de combustão a partir do tubo de combustão até um sistema onde é arrefecido, desumidificado e depurado de halogénios antes de ser introduzido na célula de um espectrofotómetro de infravermelho não dispersiva (NDIR), onde é quantificado o dióxido de carbono presente na corrente gasosa. O sinal analógico NDIR forma um pico, e o processador de dados calcula a área do pico. Para medir a concentração de TC da amostra recorre-se a uma curva de

calibração previamente definida a partir de padrões de hidrogenoftalato de sódio (Shimadzu, 2001).

Esta análise foi realizada às amostras de sobrenadante e às lamas depois de terem sido colocadas a centrifugar durante 15 minutos, sendo que, para grande parte das amostras, após a centrifugação foi aplicada uma diluição de 1:200 em água destilada, uma vez que as concentrações ultrapassavam a gama de concentrações de operação do aparelho (5 a 300 mgC/L).

2.2.3 Determinação do Carbono Total nas amostras sólidas

O teor de carbono total presente nas amostras sólidas de lamas e resíduo, bem como no sobrenadante, foi determinado por combustão num analisador de Carbono Orgânico Total (TOC), Shimadzu, (modelo TOC-V CPN, *Shimadzu*, Japão) com um módulo para análise de amostras sólidas SSM-5000A (*Solid Sample Module* - 5000A, *Shimadzu*), cujo esquema de funcionamento se apresenta na Figura 8. Cada amostra foi analisada individualmente a 900 °C no forno SSM, sendo colocada num barco de cerâmica. Após a volatilização, a corrente de arrasto com o material da amostra volatilizado segue para o analisador Shimadzu TOC-V CPN descrito anteriormente.

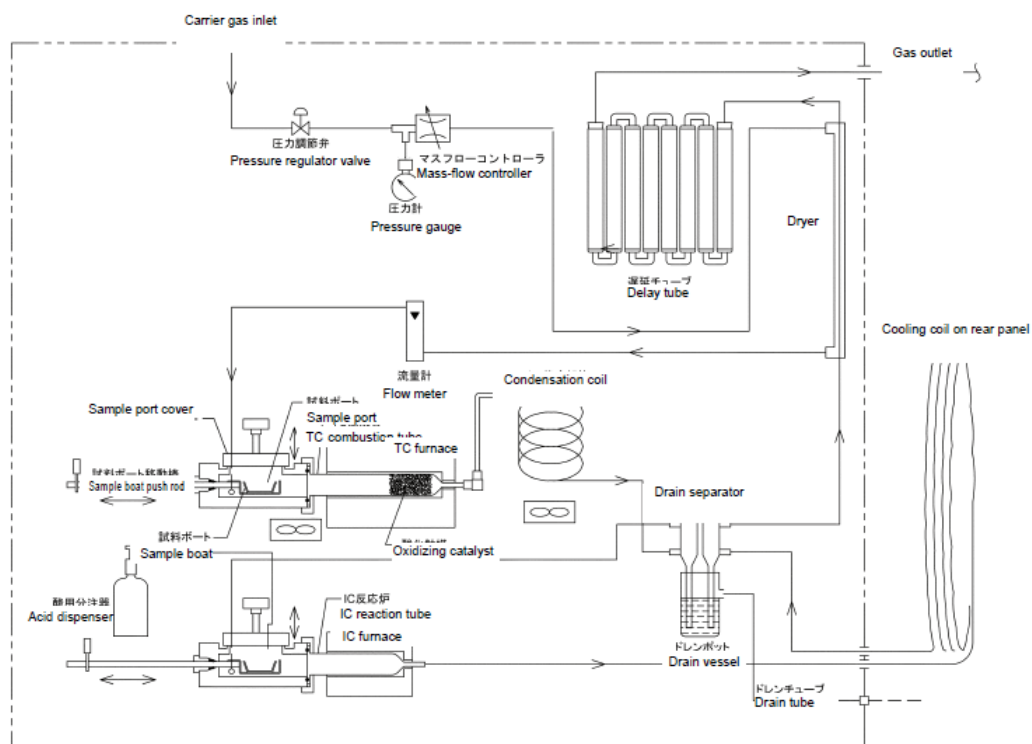


Figura 8 - Diagrama do funcionamento do analisador de carbono em amostras sólidas Shimadzu, modelo SSM-5000A (Shimadzu, 2008).

2.2.4 Azoto Total

A concentração em Azoto Total (TN) foi determinada por análise de quimiluminescência com combustão oxidativa num analisador de carbono orgânico total (modelo Total N *Measuring Unit* TNM-1, *Shimadzu*, Japão), acoplado a um amostrador automático (modelo ASI-V, *Shimadzu*, Japão). O gás transportador (ar sintético 5.0, UN 1956, *Linde*) passa a um caudal controlado de 150 mL/min através de um tubo de combustão onde a amostra é aquecida a 720 °C e sujeita a uma pressão de 300 kPa. Neste reator todo o material contendo azoto na amostra é oxidado a monóxido de azoto (NO). Em seguida, o gás de arraste é arrefecido e desumidificado antes de passar num analisador de gás por quimiluminescência onde NO é detetado, gerando um sinal com a forma de um pico que está relacionado com a concentração de azoto total na amostra, através de uma curva de calibração previamente definida (*Shimadzu*, 2001). Este método foi utilizado na determinação do teor de azoto presente nas amostras de sobrenadante e lamas retiradas do reator, após centrifugação.

2.2.5 Sólidos Totais e Sólidos Voláteis Totais

As determinações dos sólidos totais (ST) e dos sólidos voláteis totais (SVT) foram obtidas de acordo com os métodos 2540 B e 2540 referidos em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (1999), respetivamente (APHA, et al., 1999). Os sólidos totais obtêm-se após a secagem em estufa a 105°C durante 24 horas, indicando a quantidade de matéria mineral e orgânica presente na amostra. As amostras são retiradas da estufa e colocadas num exsiccador para arrefecimento e posterior pesagem em balança analítica digital (*Hettler toledo* AG204, Max 210g).

Os sólidos voláteis representam a fração dos sólidos que sofre volatilização quando levados à mufla a 550 °C, depois de terem ido à estufa a 105 °C, sendo em seguida colocados num exsiccador para arrefecimento e posterior pesagem em balança analítica digital (*Hettler toledo* AG204, Max 210g). Na Figura 9 encontra-se uma imagem com as amostras para análise de ST, SVT e humidade, bem como as fotografias dos aparelhos utilizados para a sua determinação.

É de referir que a partir dos resultados obtidos para o ST foi possível determinar o teor de humidade da amostra, cuja determinação se encontra registada em base húmida.



Figura 9 - Exemplo de amostras para análise do teor de sólidos. (Legenda: 1- Amostras de sobrenadante em triplicado; 2- Amostras de lamas em triplicado; 3- Amostra de resíduo em triplicado; 4- Estufa (Nahita Model 631 Plus); 5- Exsicador; 6- Mufla.)

2.3 Modo de operação do reator

A operação do reator iniciou-se com a inoculação de 1,5 L de lamas do digestor anaeróbio da ETAR do Choupal, que é a maior unidade de tratamento de efluentes domésticos da cidade de Coimbra. Por lapso não se caracterizou a lama inicial inoculada, tendo-se recorrido aos dados obtidos por Paula Abad na elaboração de um trabalho experimental em que utilizou o mesmo tipo de lamas e que se apresentam na Tabela 6 (Abad, 2015).

Tabela 6 - Caracterização das lamas utilizadas como inóculo (Abad, 2015).

Caracterização do inóculo	
Volume (L)	1,5
pH	7,2
ST (g/L)	22,41
SV(g/L)	13,86

A este inóculo foi periodicamente adicionado o resíduo em estudo, a polpa de figo, tendo a experiência à escala laboratorial sido realizada nas condições de funcionamento esquematizadas na figura seguinte.

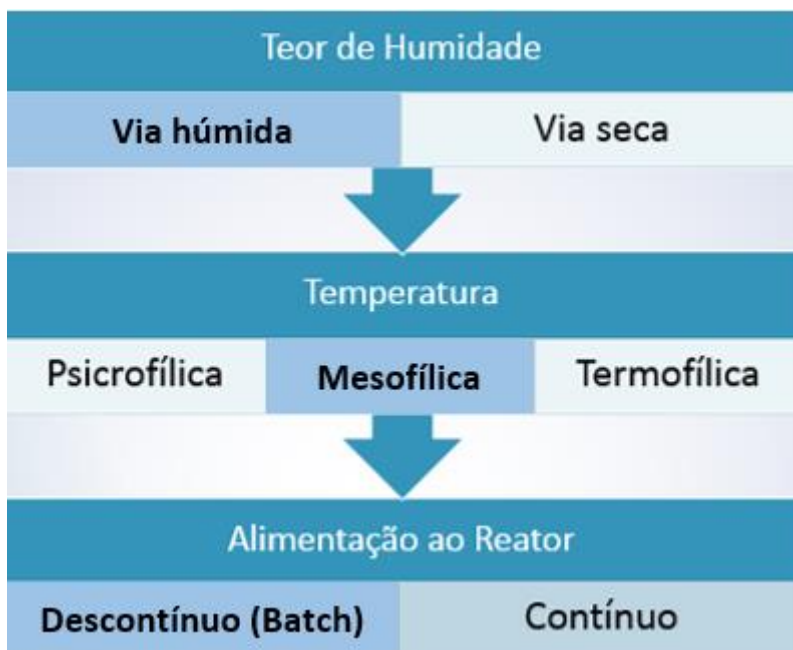


Figura 10 - Indicação das opções para o processo de digestão anaeróbia usado no presente estudo (assinaladas com um tom mais escuro).

Cada experiência inicializava-se com a adição de nova quantidade de resíduo de polpa de figo, sendo que as lamas apenas foram inoculadas no arranque do trabalho. Antes de se abrir o reator para colocação de nova alimentação, este era deixado em repouso (desligando a agitação) durante 1h, enquanto ocorria a sedimentação das lamas, visto que o processo se encontrava em agitação, como está representado na Figura 11.

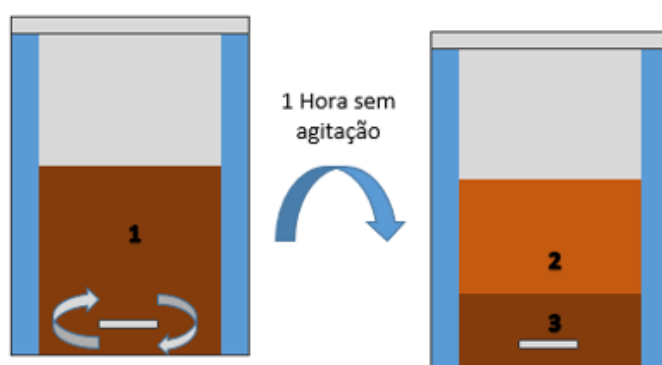


Figura 11 - Esquema do procedimento na abertura do reator, com uma hora de repouso para sedimentação das lamas. (Legenda: 1- Reator em agitação; 2 - fase do sobrenadante; 3 - fase de lamas.)

Após a sedimentação, o reator era aberto para retirar as amostras, em triplicado, de lamas e de clarificado, como se encontra esquematizado na Figura 12. Após se retirarem as amostras, o novo resíduo era adicionado ao sobrenadante e às lamas remanescentes da experiência anterior, e o reator era fechado e era ligada a agitação, iniciando-se uma nova experiência.

As amostras de clarificado e lamas retiradas do reator, bem como do resíduo com que se iria iniciar a nova experiência, eram colocadas na estufa a 105 °C durante 24 h e depois no exsicador e após atingirem massa constante, esta era registada. Em seguida eram colocadas na mufla a 550 °C, durante 20 minutos e no exsicador, sendo novamente a sua massa avaliada até atingir um valor constante, como se encontra esquematizado na Figura 12.

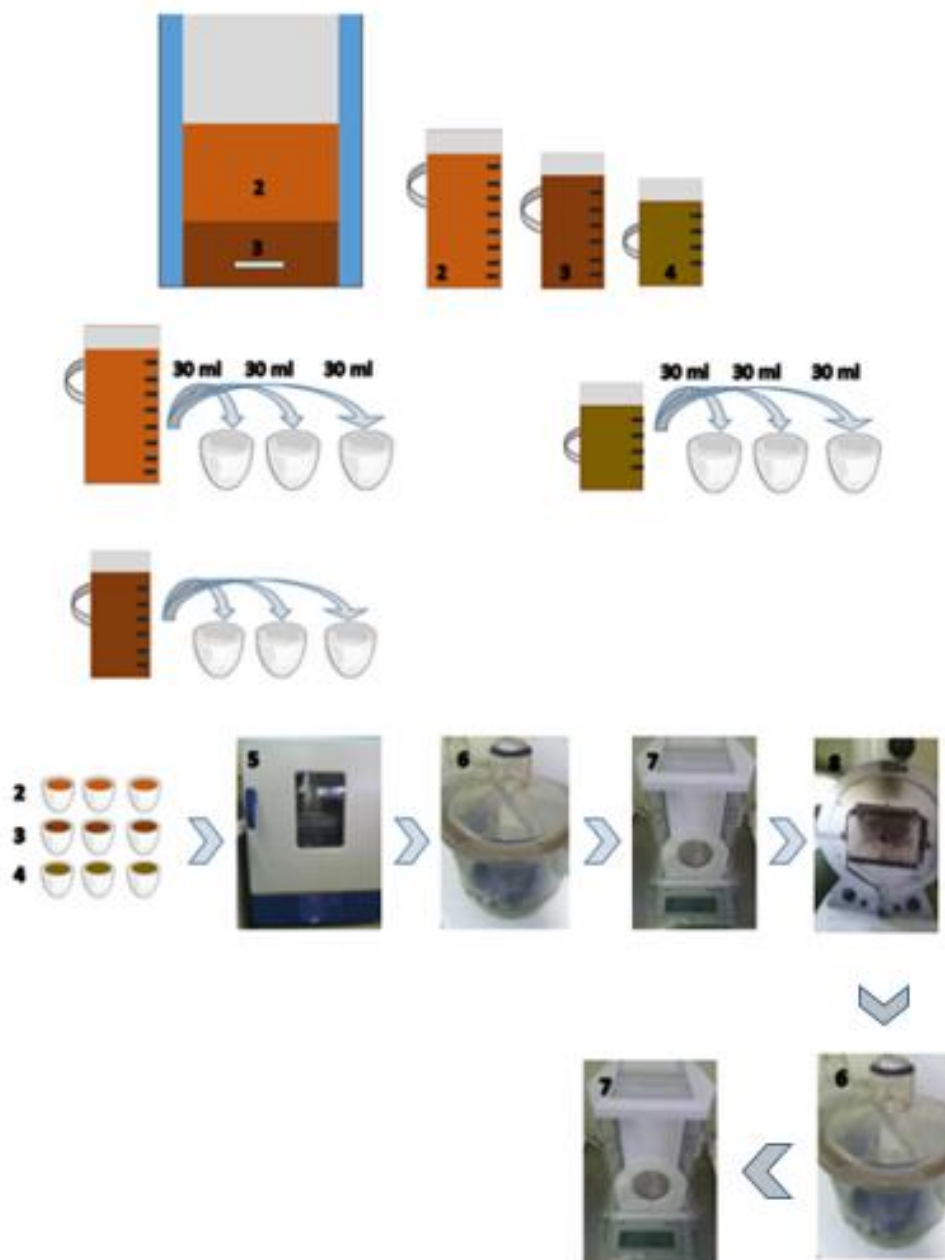


Figura 12 - Esquema do procedimento seguido para a análise dos parâmetros físicos das amostras recolhidas no final de cada experiência, aquando da abertura do reator, e do novo resíduo. (Legenda: 2 - Sobrenadante; 3 - Lamas; 4 - Resíduo de figo; 5 - Estufa a 105 °C; 6 - Exsicador; 7 - Balança; 8 - Mufla a 550 °C.)

Seguidamente, é apresentado o esquema de análise seguido para a determinação do carbono total no analisador Shimadzu SSM-5000A nas amostras recolhidas no final de cada experiência, aquando da abertura do reator (lamas e sobrenadante), e do novo resíduo.

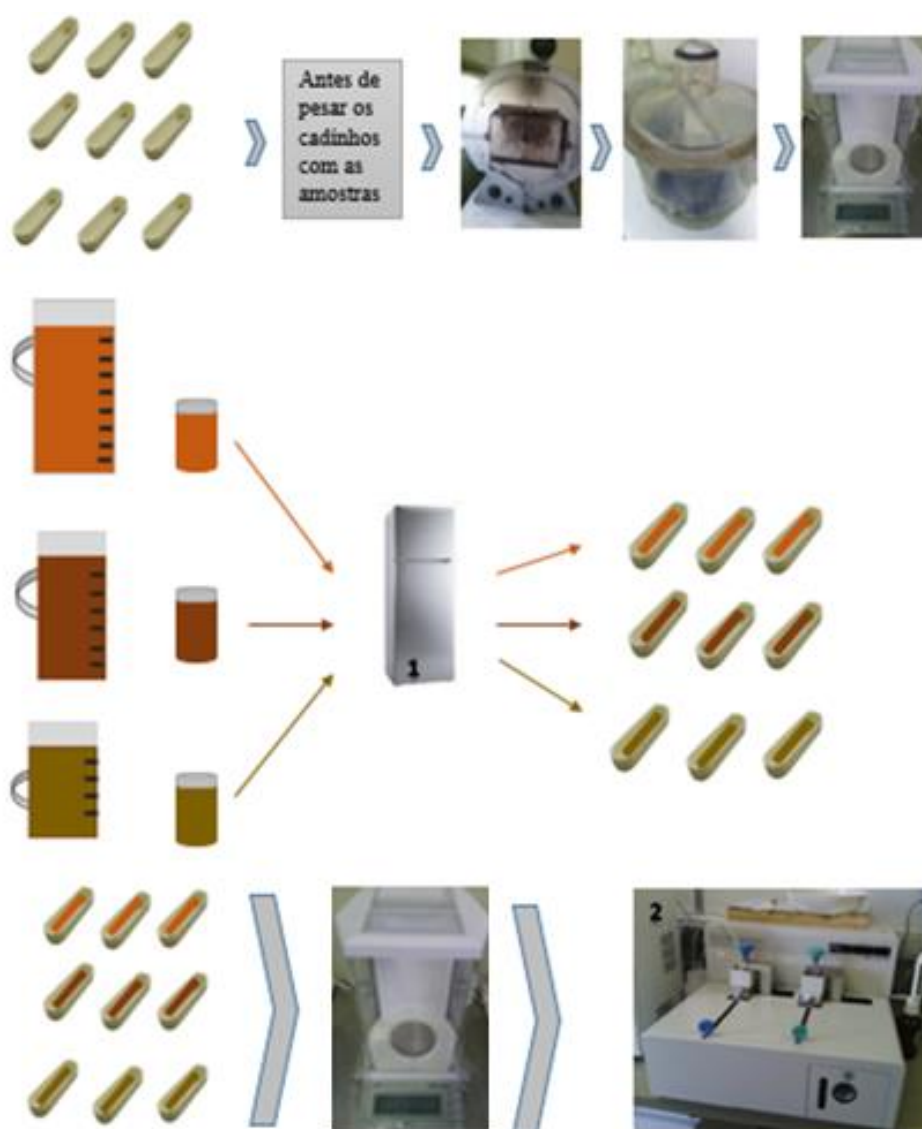


Figura 13 - Esquema do procedimento seguido para a análise do carbono total no analisador Shimadzu SSM-5000A nas amostras recolhidas no final de cada experiência, aquando da abertura do reator, e do novo resíduo. (Legenda: 1 - Frigorífico; 2 - SSM - 5000A.)

As amostras eram retiradas e guardadas em frascos, sendo conservadas no frigorífico até futura análise. Os cadinhos utilizados para a determinação do carbono total (TC) nas amostras eram previamente colocados na mufla a 600 °C, depois eram retirados para o exsiccador e tarados na balança. As amostras eram analisadas em triplicado no analisador de carbono em amostras sólidas Shimadzu SSM-5000A, apresentado anteriormente.

A fase líquida das amostras de lamas e de sobrenadante, obtida após centrifugação, era também analisada em termos de carbono e de azoto totais no analisador Shimadzu TOC-V CPN equipado com o amostrador automático ASI-V, como se encontra esquematizado na Figura 14.



Figura 14 - Esquema do procedimento seguido para a análise de carbono e azoto totais da fase líquida das amostras de lamas e sobrenadantes recolhidas no reator. (Legenda: 1 - Centrifuga; 2 - Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.)

Uma vez fechado o reator e iniciada a nova experiência, era feito o seu acompanhamento, retirando amostras periódicas (semanalmente) de 120 mL de sobrenadante que permitiam determinar o conteúdo de sólidos em triplicado, bem como quantificar o carbono total, conforme se encontra esquematizado na Figura 15. As amostras de sobrenadante eram retiradas pela abertura indicada na Figura 15 como item 4, para que não houvesse entrada de ar no digestor, visto que se trata de um processo de digestão anaeróbia em que há degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio.

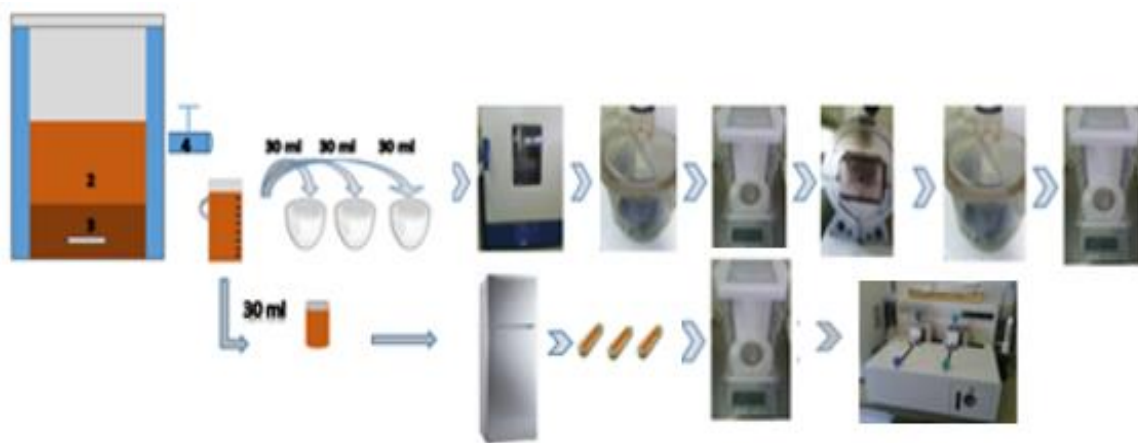


Figura 15 - Esquema do procedimento de recolha de amostras semanais em cada experiência, efetuadas com o reator fechado.

É de salientar que diariamente era medido o biogás, bem como a sua composição em metano segundo o método descrito no subcapítulo 2.2 e que se encontra esquematizado na Figura 7. Neste controlo diário realizado com o reator fechado era ainda determinado o pH da suspensão no reator, o que permitia calcular a quantidade necessária de solução de NaOH que seria preciso adicionar para ajustar o pH do reator no valor 6-6,5.

Estas amostras bem como a do novo resíduo que iria ser alimentado ao reator eram analisadas em conformidade com os parâmetros que se encontram descritos na Tabela 7.

Tabela 7- Listagem do tipo de amostras, bem como dos parâmetros analisados e métodos utilizados na sua determinação.

Parâmetros								
Químicos						Físicos		
Métodos	TOC- V CPN		Modelo					
	Amostrador ASI-V		SSM - 5000A					
Parâmetros	TC	TN	TC	Teor de Metano	Medição do pH	Volume de Biogás	ST	SVT
Sobrenadante	FL	FL	AG				AG	AG
Lamas	FL	FL	AG				AG	AG
Resíduo			AG				AG	AG
Biogás				FG		FG		
Mistura					AG			

Legenda:

AG - Amostra global homogeneizada;

FL - Fase líquida da amostra separada por centrifugação;

FG - Fase gasosa.

Na tabela seguinte, são apresentadas as várias experiências realizadas ao longo deste estudo, indicando a massa de resíduo alimentada ao reator no início de cada experiência e do volume de sobrenadante e de lamas adicionados no reator no início de cada experiência.

Tabela 8 - Massa de resíduo e volumes de sobrenadante e lamas adicionados no início de cada experiência.

Experiência	Dias	W resíduo (g)	Volume de Sobrenadante (mL)	Volume de Lamas (mL)
1	07-03/ 01-04 02-04/ 10-04	1296,96	(*)	1500 (**)
2	11-04/ 08-05	1046,59	(*)	(*)
3	09-05/ 29-05	1000,02	(*)	(*)
4	30-05/ 17-06	500,69	2000	(***)
5	18-06/ 10-07	499,63	1850	500
6	11-07/ 23-09	501,20	1350	350
7	24-09/ 14-10	501,18	1270	350
8	15-10/ 22-10	502,12	1350	350
9	23-10/ 05-11	500,27	1350	350
10	06-11/ 12-11	500,04	1350	850
11	13-11/ 01-12	500,20	1050	850
12	02-12/ 09-12	502,92	1000	1150

*- Não foi feita a separação;

** - Volume de lamas inoculado;

*** - Volume de lamas não medido.

Capítulo 3 - Validação do Método Analítico de Determinação de Carbono em Amostras sólidas

No presente trabalho mostrou-se muito importante a determinação do teor de carbono nas amostras sólidas e semi-sólidas, por forma a permitir a realização de balanços materiais ao sistema de digestão anaeróbia. Para o efeito, recorreu-se a um novo equipamento disponível no laboratório, o analisador de amostras sólidas SSM-5000A da *Shimadzu (Solid Sample Module - 5000A)*. Como se tratava da primeira vez que este tipo de análise iria ser realizado no laboratório tornou-se indispensável validar este método interno de ensaio, passando a constituir um importante objetivo do trabalho, que será descrito no presente capítulo.

Quando um laboratório põe em prática métodos internos de ensaio é necessário implementar um processo de validação desses métodos, que deve ser adaptado a cada caso. No entanto, existem requisitos mínimos para a validação de métodos, tais como o estudo e o conhecimento dos seguintes parâmetros:

- Gama de trabalho/ linearidade;
- Limiares analíticos (deteção e quantificação);
- Sensibilidade;
- Precisão.

Todos os parâmetros mencionados anteriormente serão abordados nos próximos subcapítulos e seguem o descrito no Guia Relacre nº 13 (Relacre, 2000).

O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por avaliação direta e por avaliação indireta, sendo que neste trabalho apenas será possível a realização do estudo de parâmetros por avaliação indireta.

3.1 Avaliação indireta

A avaliação indireta é feita tendo em conta a determinação e evidências dos parâmetros característicos do método.

Os parâmetros a abordar nesta avaliação são a quantificação e a precisão.

3.1.1 Quantificação

Nos métodos analíticos, o objetivo principal é a quantificação do analito em estudo, devendo para o efeito determinar-se os seguintes parâmetros:

- Curvas de calibração;
- Limiares analíticos do método de ensaio;
- Sensibilidade.

3.1.1.1 Curvas de calibração

A calibração é um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida é relacionada com a concentração ou quantidade de um analito conhecido.

A calibração analítica deve ser feita aquando da análise, e para tal devem existir critérios de aceitação das curvas de calibração relativos à linearidade e à estabilidade entre calibrações, definidos internamente. Para as calibrações analíticas, designadamente para efetuar regressões lineares dos conjuntos de pares ordenados, usa-se o método dos mínimos quadrados.

Os padrões de calibração devem distribuir-se equitativamente pela gama de trabalho. Relativamente ao método dos mínimos quadrados, o eixo vertical (y , variável dependente) é sempre a resposta instrumental do equipamento, e o eixo horizontal (x , variável independente) é sempre a concentração do padrão. Esta exigência advém do facto dos erros estarem associados essencialmente aos valores de y . É de se notar também, que quando a curva de calibração é uma função polinomial de primeiro grau, e se usa o método dos mínimos quadrados para regressões lineares, pressupõe-se que os erros têm distribuição normal e que existe homogeneidade de variâncias ao longo da reta.

A calibração analítica dos equipamentos processa-se do seguinte modo:

- ✓ Preparam-se algumas soluções padrão cuja concentração é conhecida;
- ✓ Posteriormente estas amostras da solução padrão são analisadas nas mesmas condições das amostras a analisar;
- ✓ Por fim, elabora-se o gráfico de calibração, no qual se relaciona o sinal do equipamento com a concentração das soluções padrão.

No presente trabalho, foi definida a curva de calibração com base em padrões de glicose, pois para além de ser aconselhado no manual pelo fornecedor do aparelho, é um reagente padrão, cujo teor de carbono é conhecido, e é mais fácil de usar com o módulo SSM-5000A que o hidrogenoftalato de potássio (padrão usado na determinação do carbono total), visto que esta solução-padrão deixa um resíduo de potássio nas barcas usadas no módulo SSM (Shimadzu, 2008). Para a determinação da curva de calibração procedeu-se do seguinte modo:

- ✓ Prepararam-se, em triplicado, amostras padrão em que a massa de carbono colocada nos barcos se encontrava na gama de 6 - 60 mgC.
- ✓ Posteriormente, as amostras foram analisadas nas condições de análise referidas anteriormente (secção 2.2.3).
- ✓ Por fim, elaborou-se a curva de calibração do método, relacionando a área dos picos determinada pelo analisador com a massa usada em cada amostra padrão.

Em seguida é apresentada a tabela com a informação utilizada para a construção da curva de calibração, bem como a respetiva representação gráfica. É de referir, que foram efetuadas três análises para cada padrão, tendo-se assumido, de forma simplificada, que se tratavam de três réplicas, uma vez que a massa usada em cada padrão era muito aproximada.

Tabela 9 - Resultados da análise dos 10 padrões (em triplicado) e respectivas médias.

	W de glicose (mg)	x (W de Carbono, mgC)	y (Área)	\bar{x} (W de Carbono, mgC)	\bar{y} (Área)
1	6,4	2,56	299,0	2,53	291,4
	6,1	2,44	274,8		
	6,5	2,60	300,4		
2	12,0	4,80	539,4	4,85	546,2
	12,0	4,80	536,4		
	12,4	4,96	562,9		
3	18,0	7,20	769,3	7,24	782,3
	18,0	7,20	781,3		
	18,3	7,32	796,3		
4	24,1	9,64	1042,0	9,65	1044,7
	24,1	9,64	1044,0		
	24,2	9,68	1048,0		
5	30,1	12,04	1317,0	12,04	1312,3
	30,1	12,04	1310,0		
	30,1	12,04	1310,0		
6	36,1	14,44	1573,0	14,45	1572,3
	36,3	14,52	1583,0		
	36,0	14,40	1561,0		
7	42,4	16,96	1846,0	16,91	1846,0
	42,1	16,84	1838,0		
	42,3	16,92	1854,0		
8	48,2	19,28	2120,0	19,28	2108,3
	48,2	19,28	2102,0		
	48,2	19,28	2103,0		
9	54,2	21,68	2381,0	21,69	2373,0
	54,5	21,80	2389,0		
	54,0	21,60	2349,0		
10	60,2	24,08	2637,0	24,05	2628,7
	60,1	24,04	2634,0		
	60,1	24,04	2615,0		

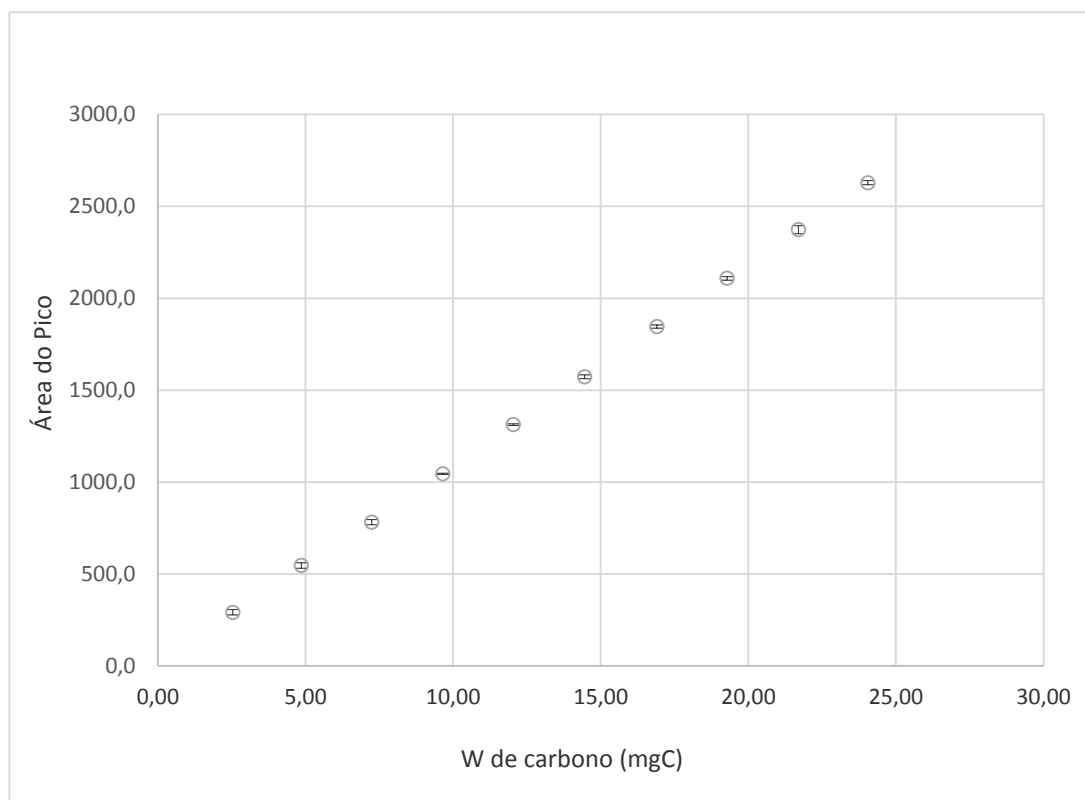


Figura 16 - Representação gráfica do resultado das análises dos padrões com vista à construção da curva de calibração (as barras verticais indicam o desvio padrão das réplicas de cada amostra padrão).

Para a realização desta curva de calibração foram utilizados os dez padrões medidos em triplicado, como já foi mencionado anteriormente. De acordo com a bibliografia, em análise química, as curvas de calibração devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995 (Relacre, 2000), pelo que caso o valor do coeficiente de correlação obtido claramente superior àquele limite, pode-se concluir que a curva de calibração determinada é adequada.

Verificação da linearidade

No que diz respeito à linearidade, esta é observada quando o sinal do instrumento é proporcional à concentração do analíto na amostra. Para se fazer a verificação de linearidade de uma curva de calibração numa primeira fase pode-se partir da análise da correlação linear, determinando o coeficiente de correlação. O valor do coeficiente de correlação pode tomar valores compreendidos entre -1 e +1. Se for -1 representa uma correlação negativa, se for +1 representa uma correlação positiva. Considera-se que uma curva de calibração é linear quando o módulo do coeficiente de correlação é igual ou superior a 0,995 (Relacre, 2000).

O coeficiente de correlação determina-se a partir dos dados apresentados na Tabela 9 e através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N \{(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \times \{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2\}]}} \quad (1)$$

Para o caso em estudo, tal como se pode observar da Figura 17 onde está representada a reta que melhor se ajusta aos resultados das análises dos padrões e o respetivo coeficiente de correlação, obtêm-se $\rho = 0,9999$, que é aproximadamente 1, pelo que se pode concluir que a curva de calibração apresenta uma correlação positiva e se pode considerar linear.

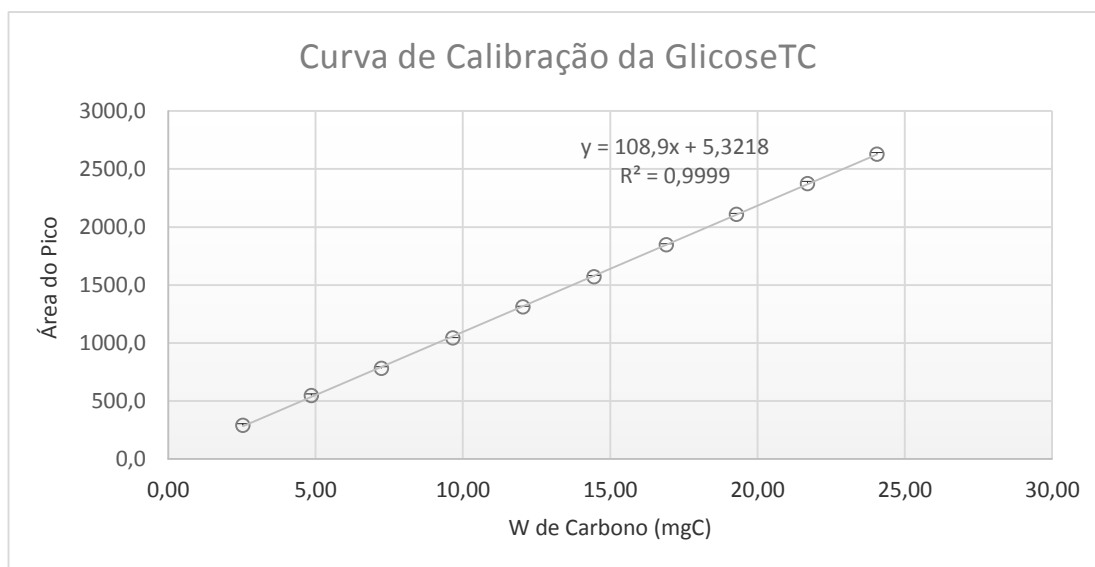


Figura 17 - Representação da reta da curva de calibração da glicose.

A linearidade pode, ainda, ser avaliada de acordo com a norma ISO 8466-1, através de um modo estatístico designado por “teste de *Mandel*”, que se baseia na comparação entre o desvio padrão residual para o ajuste linear, $S_{y/x}^2$ e o desvio padrão residual para o ajuste não linear, S_{y2}^2 .

Este teste pressupõe o cálculo da diferença das variâncias (DS^2) entre os dois ajustes linear e não linear, obtida através da seguinte equação:

$$DS^2 = (N - 2)S_{y/x}^2 - (N - 3)S_{y2}^2 \quad (2)$$

em que:

N - Número de padrões de calibração.

Para a determinação de DS^2 é necessário o cálculo de $S_{y/x}^2$, bem como de S_{y2}^2 , o que é efetuado de acordo com as seguintes expressões:

$$S_{y/x}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y}_i)^2}{N - 2} \quad (3)$$

$$S_{y2}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y}_{i2})^2}{N - 3} \quad (4)$$

em que,

\bar{y}_i - Sinal estimado pela função de calibração linear para um padrão da mesma concentração;

\bar{y}_{i2} - Sinal estimado pela função de calibração polinomial do segundo grau para um padrão da mesma concentração.

Para obter cada parâmetro analisaram-se as amostras padrão de glicose que se encontravam na gama de 6 a 60 mg de glicose, no analisador Shimadzu SSM-5000A obtendo-se, assim, o valor das respetivas áreas de pico, como já foi mencionado anteriormente. Após essa análise, fez-se uma curva de calibração linear e outra curva polinomial de 2º grau, que se encontram representadas nas Figuras 17 e 18, respetivamente.

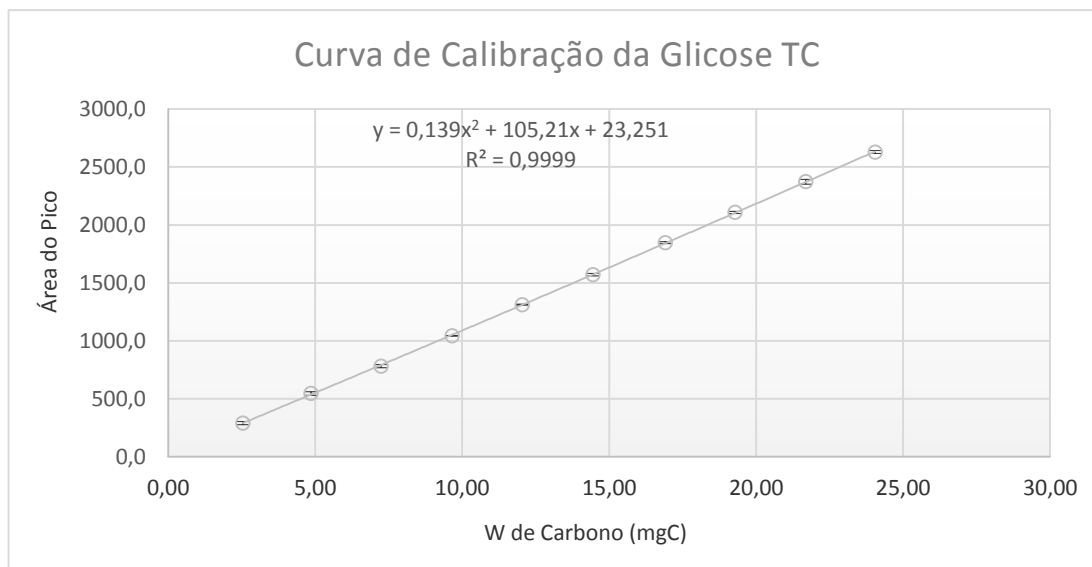


Figura 18 - Curva de calibração polinomial da glicose.

Aplicando as duas funções ajustadas às massas correspondentes a cada amostra padrão usadas, obtiveram-se os valores das áreas dos picos estimados para cada ajuste, como se pode ver na Tabela 10.

Tabela 10 - Informação necessária para o cálculo de DS^2 .

W de Carbono (mgC)	Área do Pico		
	Sinal do equipamento	Função linear (Figura 17)	Função polinomial grau 2 (Figura 18)
2,53	291,4	281,2	290,7
4,85	546,2	533,8	537,1
7,24	782,3	793,8	792,3
9,65	1044,7	1056,6	1051,8
12,04	1312,3	1316,5	1310,1
14,45	1572,3	1579,3	1572,9
16,91	1846,0	1846,5	1841,7
19,28	2108,3	2104,9	2103,4
21,69	2373,0	2367,7	2371,0
24,05	2628,7	2624,7	2634,3
13,27	1450,5	1450,5	1443,9

Utilizando a informação apresentada na tabela anterior pode calcular-se o valor DS^2 pela Equação 2, tendo-se obtido o valor de 186,62.

Determinado o valor de DS^2 e a variância da função calibração não linear, estes são submetidas a um teste F com o objetivo de averiguar se existem diferenças consideráveis. Para a realização do teste F é necessário o cálculo do valor da fração das variâncias do método em estudo, normalmente designado por PG , que é determinado pela seguinte equação:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2} \quad (5)$$

Comparando-se os valores de PG com os valores tabelados da distribuição F de *Snedecor/Fisher*, ver Anexo II Tabela 20, pode concluir-se:

- ✓ Se $PG \leq F$: A função de calibração é linear.
- ✓ Se $PG \geq F$: A função de calibração é não linear.

Para o caso em estudo, PG é igual a 3,62 e F tabelado, para um nível de significância de α igual a 0,05, é 5,59, logo $PG \leq F$, pelo que se pode considerar como linear a curva de calibração do método.

Pode-se, pois, concluir, por ambos os procedimentos, que a curva de calibração definida para o método apresenta linearidade, pelo que a equação da reta que relaciona as duas variáveis é representada pela seguinte equação:

$$y = ax + b \quad (6)$$

onde:

y - representa a resposta dada pelo equipamento (área do pico);

x - representa a concentração (ou massa) do analito;

a - representa o declive da reta;

b - representa a intercessão da reta com o eixo dos y 's.

No caso em estudo, a equação da reta que relaciona a área do pico (y) com a massa de carbono (x) na amostra é a seguinte:

$$y = 108,9 x + 5,3218 \quad (7)$$

Gama de trabalho

A gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade das variâncias, quando na metodologia é usado um traçado de uma curva de calibração.

De acordo com Relacre (2013) são recomendados dez pontos de calibração, não devendo nunca ser considerados valores inferiores a cinco, distribuindo-se equitativamente na gama de concentração, como já foi dito anteriormente. O 1º e último valor são analisados em 10 réplicas independentes. No presente trabalho foi definida uma gama de trabalho com base na indicação dada pelo manual do equipamento (Shimadzu, 2008), segundo o qual a amostra não deveria conter uma massa de carbono superior a 30 mgC. Assim, escolheu-se como último padrão cerca de 60 mg de glicose, a que corresponde a concentração de aproximadamente 24 mgC, e como primeiro padrão uma amostra de cerca de 6 mg de glicose, a que corresponde cerca de 2,4 mgC, como se pode observar na Tabela seguinte.

Tabela 11- Réplicas dos padrões 1 e 10 usadas na validação da gama de trabalho.

	W de C ₆ H ₁₂ O ₆ (mg)	W de C 1 (mg)	W de C 2 (mg)	W de C 3 (mg)	W de C 4 (mg)	W de C 5 (mg)	W de C 6 (mg)	W de C 7 (mg)	W de C 8 (mg)	W de C 9 (mg)	W de C 10 (mg)
x_1	6	2,78	2,49	2,42	2,63	2,48	2,49	2,67	2,58	2,46	2,51
x_{10}	60	24,45	23,92	24,42	24,23	24,50	24,13	24,18	24,04	24,04	24,11

No caso em estudo, é apenas utilizada uma gama de trabalho, compreendida entre 6 - 60 mg de glicose.

Teste de homogeneidade de variâncias

Para determinar a adequabilidade da gama de trabalho anteriormente selecionada, recorreu-se ao teste de homogeneidade de variância. Para o efeito, efetuam-se dez réplicas do padrão com massa menor, x_1 , e dez réplicas do padrão com massa mais elevada, x_{10} . No presente estudo fizeram-se também dez réplicas do padrão intermédio, x_6 .

Com base nas dez réplicas determinadas, calcularam-se as variâncias dos padrões x_1 , x_6 e x_{10} , de acordo com a seguinte expressão:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (8)$$

sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i}, \text{ para } i = 1; i = 6 \text{ e } i = 10. \quad (9)$$

em que:

i - o número do padrão;

j - o número de repetições efetuadas para cada padrão.

O valor do parâmetro PG , que é o valor teste, é calculado pela razão entre a variância do padrão 10 e a variância do padrão 1 e o inverso, como é apresentado pelas seguintes equações:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2}, \text{ para } S_{10}^2 > S_1^2 \quad (10)$$

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2}, \text{ para } S_1^2 > S_{10}^2 \quad (11)$$

Em seguida, é comparado o valor de PG que é calculado pela Equação 10 e Equação 11 com o valor tabelado na distribuição de Fisher e pode-se concluir que:

- ✓ Se $PG \leq F$ a diferença entre variâncias não é significativa, pelo que a gama de trabalho se mostra adequada;
- ✓ Se $PG > F$ a diferença entre variâncias é significativa, devendo a gama de trabalho ser reduzida, para que as variâncias entre o 1º padrão e o último possibilitem obter a condição de $PG \leq F$.

Tabela 12 - Apresentação dos resultados obtidos para o teste de homogeneidade de variâncias.

Parâmetros	Resultado
S_1^2	146,7
S_6^2	145,9
S_{10}^2	425,6
$PG = \frac{S_1^2}{S_6^2}$	1,01
$PG = \frac{S_{10}^2}{S_6^2}$	2,92
$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2}$	2,90
F	5,35

É de referir que foi feito o cálculo da variância para um valor intermédio para garantir que a gama de trabalho estava bem ajustada e, de acordo com os resultados obtidos, verifica-se que $PG \leq F$, logo a diferença entre variâncias não é significativa, e por isso conclui-se que a gama de trabalho está bem ajustada.

3.1.1.2 Limite de deteção

Após estabelecer a linearidade do método devem determinar-se os respetivos limiares analíticos, nomeadamente o limite de deteção e o limite de quantificação do método (Santos, 2011).

O limite de deteção é o sinal de saída, ou o valor de concentração, acima do qual é possível afirmar que uma amostra é diferente de uma amostra em branco, com uma dada confiança estatística (normalmente, 95%). É a menor concentração do analito que pode ser distinguida de zero (ou branco) e, portanto, que pode ser detetada, mas não necessariamente quantificada com um valor exato. Caso exista uma leitura inferior ao limite de deteção, não significa que estamos perante a ausência do analito, mas significa que não se pode afirmar com a probabilidade definida a sua presença.

Para uma melhor caracterização do limite de deteção é fundamental introduzir dois conceitos estatísticos (erro do tipo I e erro do tipo II):

- ✓ O erro do tipo I (risco α) é a probabilidade de verificar a presença do componente na amostra em análise, quando de facto não existe esse componente na mesma.
- ✓ O erro do tipo II (risco β) é a probabilidade de verificar a ausência do componente na amostra em análise, quando ele de facto existe.

Para uma correta análise dos limiares analíticos, estes erros devem ser minimizados, devendo-se seguir as recomendações da IUPAC, segundo a qual estes erros devem ser inferiores a 5% (Relacre, 2000).

Em termos quantitativos, e caso o método envolva a utilização de uma calibração linear, conforme acontece no presente trabalho, a determinação do limite de detecção (LD) é efetuada recorrendo à seguinte equação:

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (12)$$

Onde, $S_{y/x}$ representa o desvio padrão residual da curva de calibração e b o declive da reta de calibração.

Para a determinação de LD é necessário o cálculo de $S_{y/x}$, que é feito pela seguinte expressão:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} \quad (13)$$

Onde a e b são a ordenada na origem e o declive da reta de regressão linear, determinados pelas seguintes expressões:

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (14)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (15)$$

e já calculados anteriormente: $b = 108,9$ e $a = 5,3218$.

Assim, $S_{y/x} = 3,714$ e, por sua vez, o limite de detecção do método em estudo é igual a 0,113 mgC. Este valor de limite de detecção é a massa de carbono mínima que é possível distinguir do branco e que é significativamente inferior à massa de teor de carbono no primeiro padrão analisado (2,53 mgC), pelo que se pode considerar que o 1º padrão é adequado e pode ser utilizado.

3.1.1.3 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ), em métodos analíticos corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito com um nível aceitável de precisão e exatidão. No caso em que o método envolve a utilização de calibração linear, o limite de quantificação é determinado pela seguinte equação:

$$LQ = \frac{10 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (16)$$

O coeficiente de variação e o erro relativo médio neste ponto são na ordem dos 10%, segundo recomendações da IPAC (IPAC, 2011).

Como já foi dito anteriormente no limite de deteção, $S_{y/x} = 3,714$ logo, o limite de quantificação é igual a 0,341 mg. Sendo assim, como o valor de LQ é significativamente inferior ao do 1º padrão da gama de massas de teor de carbono usada, pelo que também por este critério a curva de calibração do equipamento pode ser aceite.

3.1.1.4 Sensibilidade

A sensibilidade permite avaliar a capacidade que um método, ou equipamento, tem de distinguir pequenas diferenças de concentração do analito em estudo. Este parâmetro pode ser definido como sendo o quociente entre o acréscimo do valor lido ΔL e a variação da concentração ΔC correspondente aquele acréscimo, como está traduzido na equação seguinte:

$$Sensibilidade = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (17)$$

Em métodos que envolvam uma curva de calibração linear, a sensibilidade de um método pode ser igual ao declive da reta, e é constante ao longo de toda a gama de trabalho (Relacre, 2000). Neste caso, a curva de calibração é definida por um modelo linear tal como foi já demonstrado na Figura 17, do subcapítulo da verificação da linearidade.

Tabela 13 - Tabela resumo dos resultados obtidos para a curva de calibração linear obtida para a gama de trabalho (6 - 60 mg).

R^2	Declive da reta, mgC^{-1}	Ordenada na origem
0,9999	108,9	5,3218

Deste modo a sensibilidade do caso em estudo é igual a $108,9 \text{ mgC}^{-1}$, os detalhes da reta de calibração encontram-se na Figura 17.

3.1.2 Precisão

A precisão é o parâmetro que avalia a dispersão dos resultados decorrentes de um método em ensaios independentes, mas repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas.

Para ser avaliada a precisão de um método, existem duas medidas extremas que são, a repetibilidade e a reprodutibilidade, e uma medida intermédia, que é a precisão intermédia. É de referir que a precisão varia com a gama de concentrações (Relacre, 2000). A determinação da precisão intermédia não foi possível determinar, pois apesar de utilizar o mesmo método, no mesmo laboratório não foi possível ter diferentes analistas, sendo este um dos critérios para a determinação do mesmo como se pode ver no anexo II. No caso da repetibilidade e da reprodutibilidade exigiria, conforme se pode perceber pela informação apresentada no anexo II, resultados de análises efetuadas em vários laboratórios, o que não se enquadrava no âmbito do presente trabalho, pelo que estes parâmetros não foram determinados.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

A realização experimental decorreu entre os meses de março e dezembro de 2014, tendo havido uma paragem durante o mês de agosto, devido ao encerramento do estabelecimento, onde se desenvolveu o trabalho.

Os resultados obtidos ao longo de todo o trabalho experimental são apresentados no presente capítulo, que se encontra dividido em três subcapítulos: o primeiro em que é apresentado o desempenho do reator em termos dos parâmetros físicos e químicos que foram mencionados no subcapítulo 2.2 materiais e métodos. O segundo subcapítulo aborda o balanço ao teor de carbono no reator durante o processo de digestão anaeróbia. Finalmente, no terceiro e último subcapítulo, dando-se resposta a um dos objetivos do presente trabalho, apresenta-se uma estimativa do potencial de aplicação da técnica estudada à escala real, tendo em conta os resultados laboratoriais e extrapolando para a escala industrial da empresa que despoletou o projeto, a Mendes Gonçalves.

4.1 Desempenho do reator anaeróbio ao longo do projeto

A operação do reator anaeróbio neste trabalho teve como objetivo o estudo do potencial de valorização do resíduo da produção de vinagre de figo por digestão anaeróbia.



Figura 19 - Esquema indicativo do objetivo da dissertação.

Para essa análise é necessário avaliar as características do resíduo em estudo, o desempenho do reator anaeróbio, no que se refere à concentração de sólidos no reator, nomeadamente em termos de ST e de SVT, e à concentração de substrato, aqui determinada pela concentração de carbono total na fase líquida nas lamas e no sobrenadante, bem como o teor de carbono na amostra global do reator, nas lamas, no resíduo e no sobrenadante. Outros parâmetros importantes em termos de monitorização do sistema são a temperatura e o pH, pois trata-se de um sistema de tratamento biológico, em que a eficiência de tratamento dos microrganismos é afetada por estes parâmetros.

A determinação da humidade, em base húmida, do resíduo, da lama e do sobrenadante foi efetuada com base na Equação 18.

$$Humidade(H)_{(m_{\text{água}}/m_{\text{total}})} = \frac{m_{\text{Cadinho amostra inicial}} - m_{\text{Cadinho após estufa a } 105^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{Cadinho amostra inicial}} - m_{\text{Cadinho}}} \quad (18)$$

Em seguida encontra-se a expressão para a determinação da fração de sólidos voláteis (SV) nas amostras de resíduo, lamas e sobrenadante:

$$SV (m_{\text{sólido volátil}}/m_{\text{sólido seco}}) = \frac{m_{\text{Cadinho após estufa a } 105^{\circ}\text{C}} - m_{\text{Cadinho após estufa a } 105^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{Cadinho após estufa a } 105^{\circ}\text{C}} - m_{\text{cadinho}}} \quad (19)$$

A determinação da massa de carbono no Shimadzu SSM-5000A permite determinar o teor de carbono nas amostras de lamas, resíduo e sobrenadante, de acordo com a expressão seguinte:

$$Teor de Carbono (m_C/m_{\text{sólido seco}}) = \frac{m_C}{m_{\text{amostra}} \times (1 - H)} \quad (20)$$

em que:

- ✓ m_C - é o valor da massa de carbono presente na amostra analisada;
- ✓ m_{amostra} - representa o valor da massa inserido no barco, para analisar no equipamento SSM-5000A.

Para a determinação dos três parâmetros de caracterização do resíduo de figo alimentado ao reator, ao longo do trabalho experimental, que se apresentam na Tabela 14 utilizaram-se as expressões anteriores, tendo em conta os dados apresentados no anexo III, Tabela 24 e Tabela 25.

Tabela 14 - Caracterização do resíduo de figo alimentado ao reator.

		Parâmetros					
		Humidade ($m_{\text{água}}/m_{\text{total}}$)		SV ($m_{\text{sólido volátil}}/m_{\text{sólido seco}}$)		Teor de carbono ($m_C/m_{\text{sólido seco}}$)	
	Experiência	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1ª amostra de resíduo	1	0,855	0,004	0,894	0,001	*	*
	3	0,853	0,004	0,916	0,034	*	*
	4	0,845	0,014	0,805	0,008	0,653	0,105
	5	0,854	0,008	0,640	0,003	0,391	0,065
	6	0,826	0,055	0,888	0,001	0,471	0,095
	7	0,876	0,005	0,589	0,004	0,390**	
	8	0,876	0,003	0,542	0,001	*	*
	9	0,864	0,002	0,551	0,000	0,589**	
2ª amostra de resíduo	10	0,886	0,004	0,510	0,002	0,450**	
	11	0,826	0,005	0,678	0,006	0,446**	
	12	0,837	0,007	0,860	0,016	0,470**	
Média global/ desvio padrão		0,851	0,027	0,701	0,152	0,492	0,122

*- Não foram analisadas amostras;

** - Apenas foi analisada uma réplica por amostra. As restantes análises foram efetuadas em triplicado.

A caracterização do resíduo ao longo das experiências permite verificar que as características do mesmo não se alteraram de modo significativo, mesmo quando se alterou de amostra de resíduo enviado pela fábrica, aquando da experiência 10.

Relativamente ao teor de SV pode-se dizer que o resíduo utilizado no estudo possui uma elevada percentagem de matéria orgânica biodegradável o que facilita o seu tratamento pela via biológica e demonstra a sua apetência para a degradação anaeróbia.

Para a determinação dos três parâmetros de caracterização sobrenadante, ao longo do trabalho experimental, que se apresentam na Tabela 15 utilizaram-se as expressões anteriormente apresentadas, considerando os dados originais apresentados no anexo III, Tabela 26, Tabela 27 e Tabela 28. Na tabela seguinte, cada experiência está identificada com o mesmo número da anterior e corresponde a uma alimentação de resíduo, sendo que a colheita de amostras durante a experiência se encontra identificada pela subnumeração decimal sequencial.

Tabela 15 - Caracterização do sobrenadante presente no reator anaeróbio ao longo do projeto.

Amostra global							Amostra líquida centrifugada			
Parâmetros										
Humidade (mágua /mtotal)			SV (msólido volátil/msólido seco)		Teor de carbono (mc/msólido seco)		Teor de carbono (mgC/L)		Teor de azoto (mgN/L)	
Experiência	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
4	0,956	0,001	0,574	0,008	0,335	0,007	14548,3	215,7	110,9	3,1
4.1	0,956	0,001	0,589	0,004	0,380	0,001	15002,3	80,4	105,8	0,0
4.2	0,958	0,000	0,542	0,001	0,316	0,004	14576,7	106,5	*	*
4.3	0,956	0,001	0,551	0,000	0,288	0,038	12684,0	198,0	*	*
5	0,959	0,000	0,510	0,002	0,286	0,004	12401,3	98,6	*	*
5.1	0,958	0,000	0,641	0,019	0,321	0,002	13483,0	187,0	*	*
5.2	0,956	0,000	0,635	0,003	0,321	0,010	*	*	*	*
5.3	0,949	0,004	0,660	0,040	0,257	0,011	9835,0	307,0	*	*
6	0,947	0,000	0,421	0,002	0,270	0,003	10250,0**		*	*
6.1	0,957	0,001	0,595	0,009	0,351	0,008	8706,0**		308,8**	
6.2	0,941	0,000	0,650	0,002	0,303	0,000	9503,0	1,0	259,5	11,5
6.3	0,950	0,000	0,606	0,004	0,250	0,004	10498,0	416,0	259,8	5,8
7	0,956	0,000	0,590	0,000	0,392**		10174,0**		*	*
7.1	0,942	0,000	0,671	0,004	0,345**		8944,0**		256,2**	
7.2	0,936	0,002	0,637	0,003	0,273**		9008,0**		*	*
7.3	0,947	0,000	0,626	0,004	0,445**		9076,0**		211,4**	
8.1	0,960	0,000	0,512	0,004	0,348**		8474,0**		254,4**	
9	0,942	0,003	0,512	0,004	0,256**		9784,0**		264,8**	
9.1	0,939	0,001	0,551	0,002	0,428**		16516,0**		348,8**	
9.2	0,950	0,004	0,608	0,040	0,385**		16300,0**		379,4**	
10	0,947	0,000	0,573	0,007	0,231**		17800,0**		438,2**	
10.1	0,959	0,000	0,527	0,003	0,365**		18400,0**		305,2**	
11	0,942	0,003	0,590	0,011	0,411**		18998,0**		301,0**	
12	0,954	0,001	0,581	0,005	0,397**		22480,0**		329,2**	
12.1	0,959	0,000	0,568	0,004	0,410**		24220,0**		351,6**	
13	0,948	0,002	0,620	0,007	0,381**		25960,0**		369,2**	
Média global/ desvio padrão	0,949	0,007	0,572	0,039	0,324	0,053	13266,2	4270,9	254,8	95,6

* - Valores não considerados, em virtude de se terem umas amostras excessivamente diluídas cujos resultados foram inferiores ao limite de quantificação do método;

** - Apenas foi analisada uma réplica, as restantes amostras foram analisadas em triplicado.

Pela análise da tabela anterior, verifica-se que o teor de carbono no sobrenadante variou entre 0,231 e 0,445 mgC/mg_{sólido seco} sendo que de uma forma geral diminui ao longo de cada experiência. Em termos de humidade, verifica-se que o sobrenadante apresenta valores compreendidos entre 93,9 e 96% a que corresponde uma consistência de sólidos de cerca de 4-6%, que não varia de forma significativa ao longo das experiências. Já no que se refere ao teor de sólidos voláteis verifica-se que o valor mais elevado ocorreu na experiência 7, variando em todas as experiências numa gama compreendida entre 0,50 e 0,67 mgSV/mg_{sólido seco}, não se observando um perfil definido ao longo das experiências. No que se refere à fase líquida do sobrenadante, para a qual foi analisado o teor de carbono e de azoto, pode-se dizer que a concentração de carbono (expressa em mgC/L) a partir da experiência 8,

(em que se reduziu o tempo de residência do resíduo no reator, à exceção da experiência 11), a concentração de carbono solúvel foi sempre aumentando, devido à acumulação na fase líquida do sobrenadante de material orgânico com origem no resíduo não digerido. Curiosamente não se observou um fenómeno análogo com a concentração de azoto na fase líquida, o que poderá ser explicado pelo facto de a digestão anaeróbia não contribuir para a remoção de azoto, pelo que a concentração deste composto na fase líquida não variou significativamente quando se alterou o tempo de residência do resíduo no reator e, consequentemente, a eficácia do processo de tratamento.

De forma análoga à caracterização do sobrenadante procedeu-se à determinação da concentração de carbono e azoto na fase solúvel das lamas, bem como o teor de carbono, humidade e fração de sólidos voláteis nas lamas presentes no reator, encontrando-se os resultados na Tabela 16, que foram obtidos considerando os dados originais apresentados no anexo III, na Tabela 29, Tabela 30 e Tabela 31.

Tabela 16 - Caracterização das lamas.

Amostra global							Amostra líquida centrifugada			
Parâmetros										
	Humidade ($m_{\text{água}}/m_{\text{total}}$)		SV ($m_{\text{sólido}}/m_{\text{sólido seco}}$)		Teor de carbono ($m_C/m_{\text{sólido seco}}$)		Teor de carbono (mgC/L)		Teor de azoto (mgN/L)	
Experiência	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
4	0,941	0,000	0,640	0,003	0,429	0,090	15319,2	396,9	108,7	4,2
5	0,894	0,011	0,678	0,006	0,353	0,045	*	*	*	*
6	0,905	0,002	0,818	0,010	0,330	0,009	*	*	*	*
7	0,943**		0,632**		0,615**		10114,0**		219,4**	
9	0,919	0,005	0,661	0,008	0,394**		10542,0**		294,4**	
10	0,912	0,000	0,645	0,001	0,472**		17526,0 ^{aa}		348,0**	
11	0,913	0,005	0,649**		0,441**		20240,0**		394,2**	
12	0,897	0,003	0,629	0,003	0,456**		2374,0**		313,0**	
13	0,906	0,001	0,633	0,005	0,499**		24780,0**		324,8**	
Média global/ desvio padrão	0,912	0,015	0,669	0,059	0,414	0,086	16988,8	4634,7	246,7	101,3

* - Valores não considerados, em virtude de se terem umas amostras excessivamente diluídas cujos resultados foram inferiores ao limite de quantificação do método;

** - Apenas foi analisada uma réplica, as restantes amostras foram analisadas em triplicado.

Como se pode ver na Tabela 16, o teor de sólidos voláteis e de humidade das lamas não varia de forma relevante ao longo das experiências. Quando comparado com os resultados obtidos para o sobrenadante, constata-se que estas amostras apresentam valores de humidade inferiores e teor de sólidos voláteis superiores, o que é compreensível atendendo a que os sólidos se acumulam preferencialmente nas lamas e que nesta fase se encontrará em maior quantidade o resíduo não digerido, cuja fração de sólidos voláteis é claramente superior.

Com vista a avaliar a diferença de concentração de cada um dos parâmetros nas duas fases obtidas da mistura presente no reator anaeróbio, apresentam-se de seguida gráficos com a

compilação de todos os parâmetros analisados: Os dados apresentados na figura seguinte são baseados nas tabelas 14, 15 e 16 relativamente ao resíduo, ao sobrenadante e às lamas, respetivamente, e relacionam as grandezas estudadas, facilitando a compreensão da forma como os componentes se distribuem pelas duas fases,

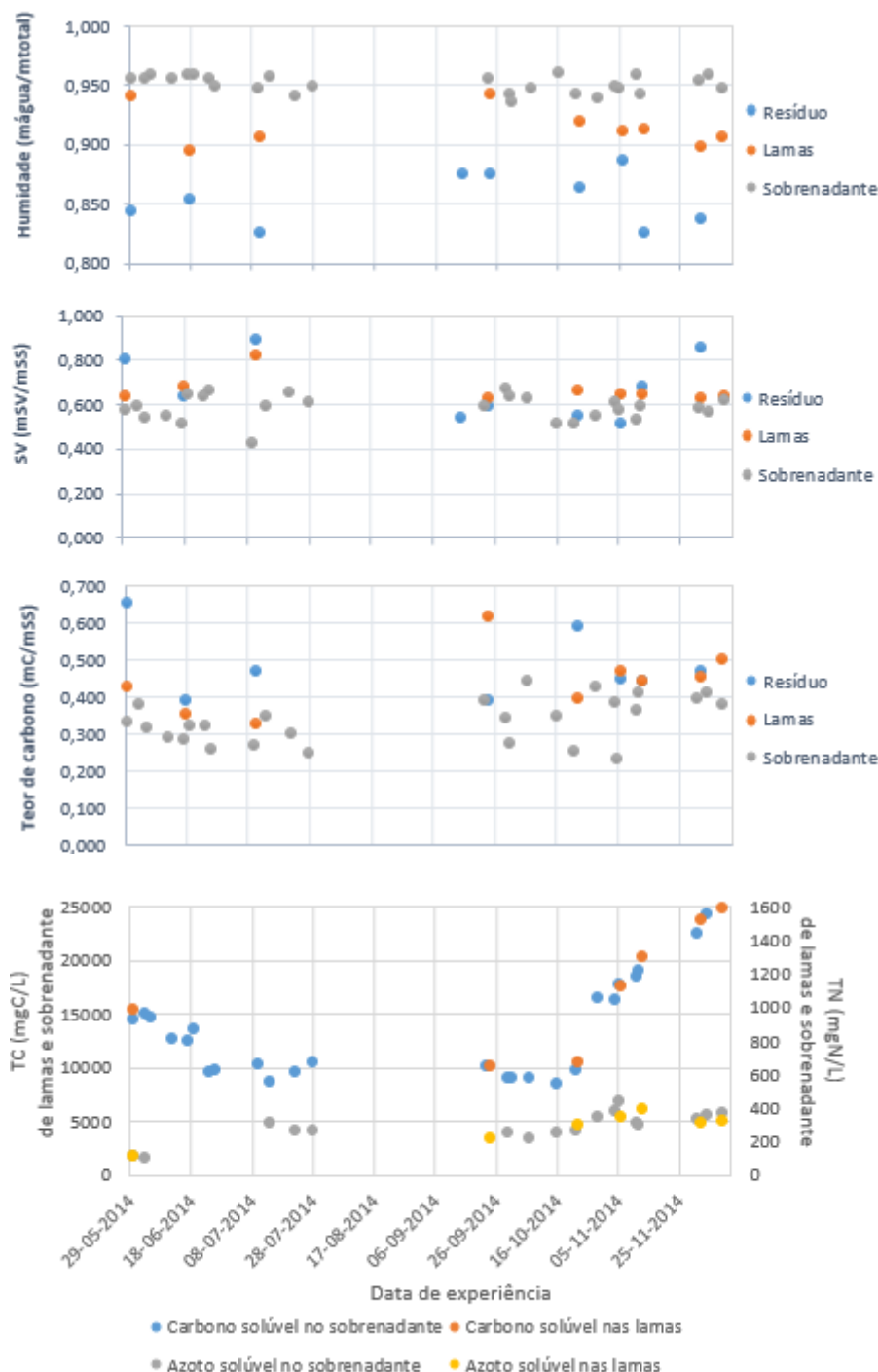


Figura 20 - Evolução da concentração dos parâmetros estudados ao longo de toda a experiência nas lamas, no resíduo e no sobrenadante.

Como já foi mencionado anteriormente e se observa na Figura 20 a humidade não varia muito nas diferentes amostras de resíduo, lamas e sobrenadante, verificando-se que o valor mais

baixo ocorre no resíduo que é um sólido pastoso. Nas suspensões líquidas que constituem as duas fases separadas por decantação do licor presente no reator observa-se, conforme expectável, que o teor de sólidos é superior nas amostras de lamas relativamente ao sobrenadante. Em relação ao teor de sólidos voláteis estes mantêm-se aproximadamente constantes nas amostras de resíduo, sendo que a variabilidade observada decorre certamente da heterogeneidade das amostras que dificulta a colheita de amostras representativas. É, ainda, de referir que existiram dois lotes de amostras de resíduo ao longo de todas as experiências, decorrentes de duas remessas de resíduo recebido da empresa proponente, Mendes Gonçalves, não se verificando, contudo uma diferença assinalável de propriedades entre os dois lotes.

No que diz respeito ao teor de carbono ($m_C/m_{\text{sólido seco}}$), nas amostras globais observa-se um comportamento semelhante ao dos sólidos voláteis, conforme é expectável em amostras com elevado conteúdo de matéria orgânica (volatilizável a 550°C). Assim, o teor de carbono é superior nas amostras de resíduos e mais baixo nas amostras de sobrenadante.

A concentração de carbono na fase líquida do sobrenadante (expresso em mgC/L) tende a diminuir nos três meses de experiência em que se manteve o reator a operar aproximadamente um mês entre cada alimentação. Após a paragem das férias verifica-se que a concentração de carbono solúvel começa a aumentar, tanto nas lamas como no sobrenadante, denotando a acumulação de matéria orgânica solúvel na fase líquida, consequência da acumulação de resíduo de figo não digerido, no digestor anaeróbio.

Com vista a analisar melhor a forma como os diferentes parâmetros determinados se distribuem pelas duas fases, em que o licor misto do reator se separa após decantação, construíram-se os gráficos apresentados na figura seguinte, em que se relacionam o teor de carbono, a humidade e o teor em sólido voláteis das amostras globais de lamas e sobrenadante, obtidas de uma mesma amostra de licor retirada do reator, bem como a concentração de carbono e azoto solúveis obtida por centrifugação das fases de lamas e de sobrenadante. Nesta análise não foram considerados dois pontos experimentais em termos de humidade da fase de lamas, em que se observou um desvio significativo ao expectável, presumidamente em resultado de uma baixa representatividade da amostra e/ou a erros experimentais associados.

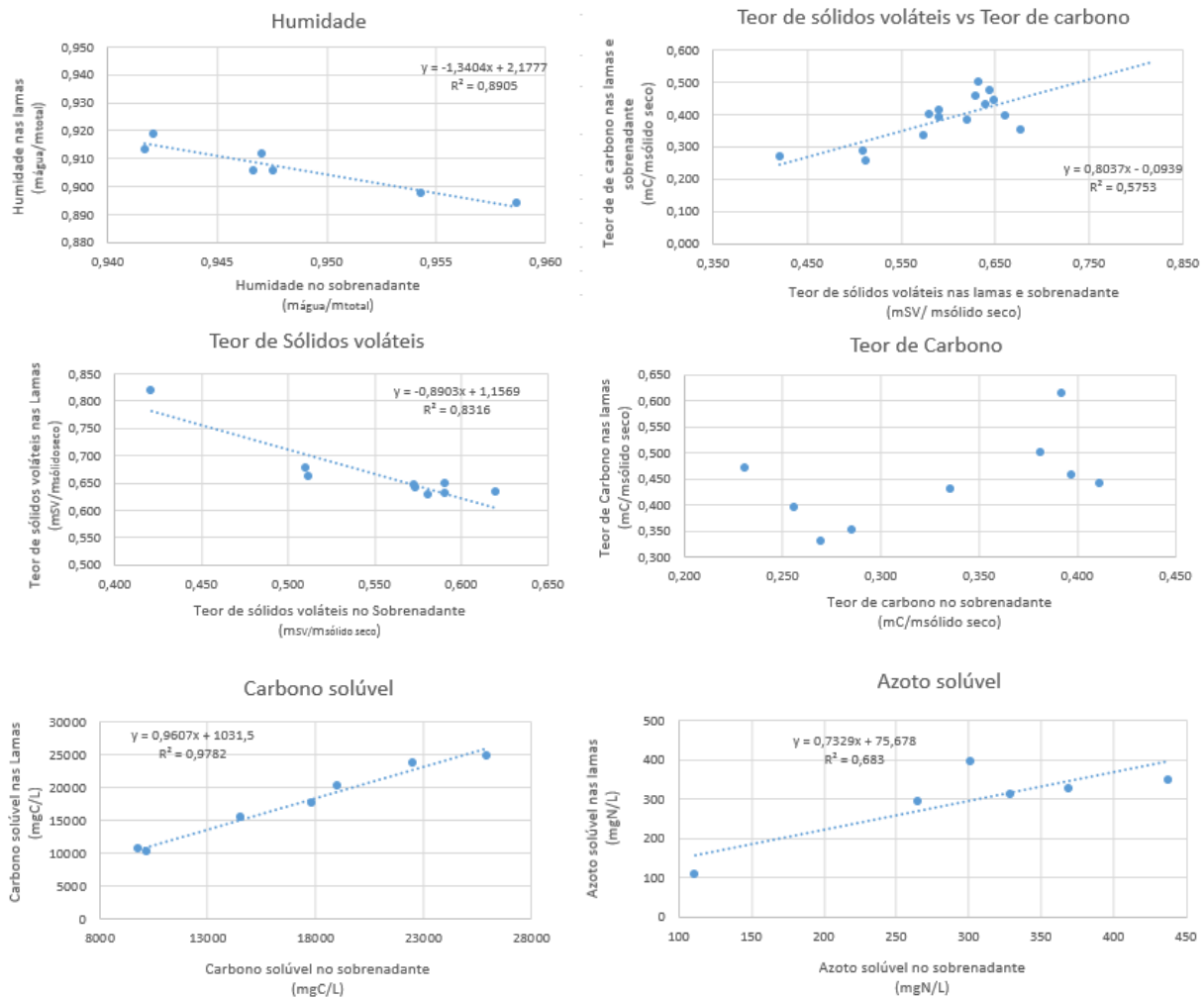


Figura 21 - Representação dos dados referentes as lamias e ao sobrenadante de todos os parâmetros estudados.

Através dos dados apresentados na figura anterior, pode-se observar que a humidade apresenta uma correlação negativa entre as duas fases, que pode ser explicado pelo facto de amostras de licor com melhor desempenho em termos de decantação contribuem para um maior teor de sólidos na fase lamias, e um consequente menor teor de sólidos na fase sobrenadante e vice-versa.

Relativamente aos sólidos voláteis, como se referiu anteriormente, observa-se um teor de sólidos voláteis mais elevado nas amostras de lamias do que nas amostras do sobrenadante, decorrente de os sólidos presentes nas lamias estarem menos digeridos, pelo que possuem um teor de matéria orgânica biodegradável superior, o que é também comprovado pelo teor de carbono na fase de lamias ser superior ao observado na fase de sobrenadante. Verifica-se, ainda, que o teor de sólidos voláteis também se correlaciona negativamente nos dois tipos de amostras, o que traduz o facto de as amostras de lamias com menos resíduo, denotando um maior grau de digestão anaeróbia, corresponderem a amostras de sobrenadante com maior teor de sólidos voláteis. No entanto, esta correlação não se verifica no teor de carbono, que deveria apresentar um comportamento semelhante, como de resto é visível no gráfico em que se correlacionam estas duas grandezas. Pela análise deste gráfico, que relaciona o teor de

carbono com o teor de sólidos voláteis em todas as amostras (sobrenadante e lamas) verifica-se que, a despeito dos erros experimentais essencialmente decorrentes da dificuldade de obtenção de amostras representativas das fases heterogêneas, há uma correlação aceitável entre estas duas grandezas, atestando que o material carbonáceo presente na amostra é em grande parte de caráter orgânico, volatilizando a 550°C. Por outro lado, esta correlação pode indicar que a determinação de sólidos voláteis poderá ser razoavelmente estimada a partir da determinação do teor de carbono nas amostras por oxidação catalítica e determinação por espectrofotometria de infravermelho não dispersivo, que constitui um método muito mais reprodutível e expedito, simplificando, por isso, o procedimento experimental associado a este tipo de estudos.

Relativamente à concentração de carbono e azoto determinada na fase líquida obtida por centrifugação das amostras de lamas e sobrenadante, observa-se uma clara correlação positiva em ambos os parâmetros, com maior relevância no caso da concentração de carbono solúvel. Este facto atesta que o licor se encontra bem homogeneizado, pelo que a fração solúvel no reator apresenta concentração semelhante (denotada pelo declive próximo da unidade das retas de correlação), quer esteja mais associada à fase de lamas com maior teor de sólidos, quer esteja presente na fase mais líquida de sobrenadante, pelo que se verifica a simplificação normalmente assumida em reatores biológicos que a concentração de substrato (medido como matéria orgânica solúvel e biodegradável) é igual na fase de lamas e sobrenadante.

Na figura seguinte é apresentada a variação do pH ao longo de todo o estudo laboratorial, podendo-se constatar que apresentou uma variação entre os valores de 4,3 e 7,1, com um valor médio $6,0 \pm 0,5$. Segundo Ward³ (citado em Khalid et al., 2011), o pH ideal para a digestão anaeróbia encontra-se na gama de 6,8 - 7,2. É de referir que o resíduo utilizado no presente trabalho é um subproduto da produção de vinagre de figo, naturalmente ácido, pelo que a adição do mesmo ao reator levava a uma redução do pH, conforme se pode observar aquando da adição da primeira amostra de resíduo em que apenas haviam sido inoculadas as lamas anaeróbias cujo pH era de 7,2, conforme se referiu na Tabela 6. Por outro lado, verificou-se que ao longo das experiências o valor de pH ia diminuindo, aproximando-se de valores próximos dos limites inibidores da ocorrência da metanogénese, pelo que, conforme se referiu anteriormente, se passou a controlar o pH no interior do reator, através da elevação do seu valor recorrendo à adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH), sempre que necessário.

Para além do pH também se apresenta um parâmetro importante deste estudo, a temperatura de operação do reator. No caso presente, o valor varia entre 36 e 39 °C, sendo o valor médio de $37,9 \pm 0,5$ °C, tendo-se, pois, assegurado as condições mesófilicas do reator em toda a experiência.

³ Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., (2008). Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour Technology*. Vol. 99, pp. 7928 – 7940.

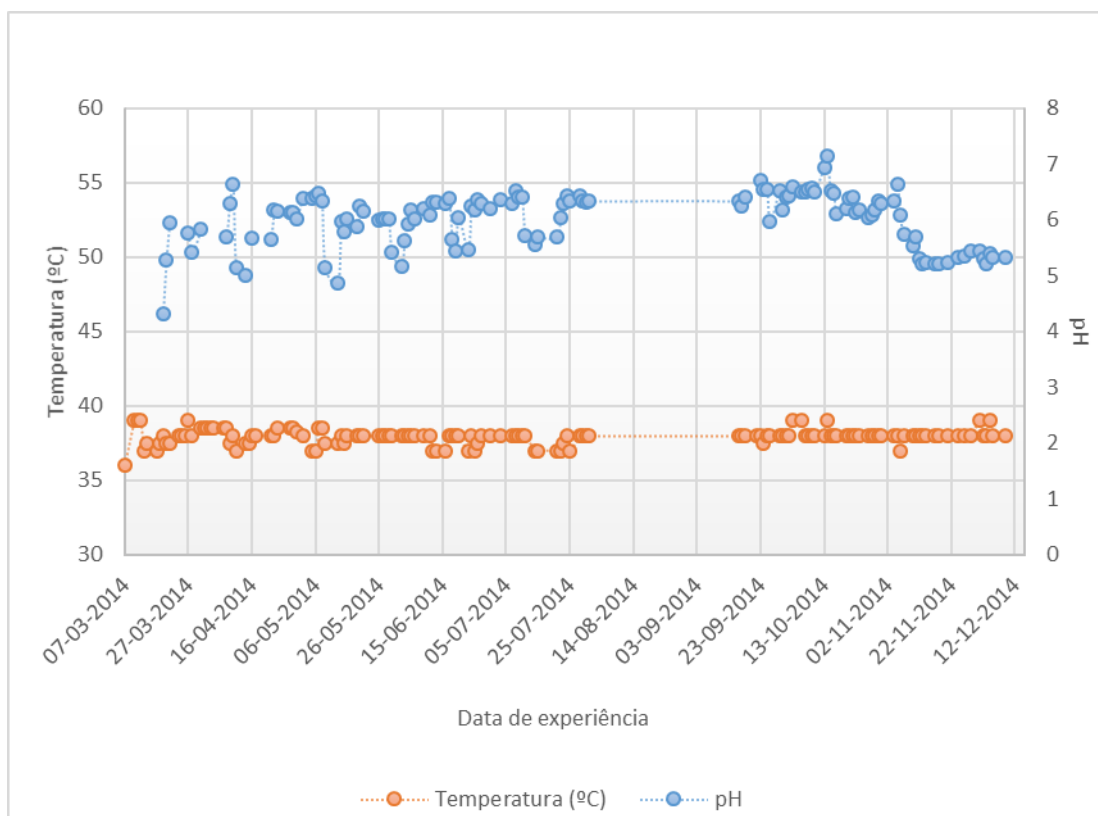


Figura 22 - Variação do pH e da temperatura, ao longo das experiências.

Pode-se constatar que o processo de controlo da temperatura no interior do reator foi eficaz, observando-se apenas ligeiras variações no valor da temperatura interior do reator. Relativamente ao pH, observou-se um comportamento oscilatório decorrente da redução deste parâmetro em função da formação de espécies ácidas e a consequente intervenção com vista à sua reposição em valores da ordem de 6-6,5 em resultado da adição da solução alcalina.

Seguidamente é apresentada a produção diária de biogás bem como a sua composição expressa em percentagem de metano, tendo em conta a quantidade de resíduo adicionado para cada experiência, ao longo de todo o trabalho laboratorial. Estão também indicados os valores de pH medidos em alguns dos dias de cada experiência.

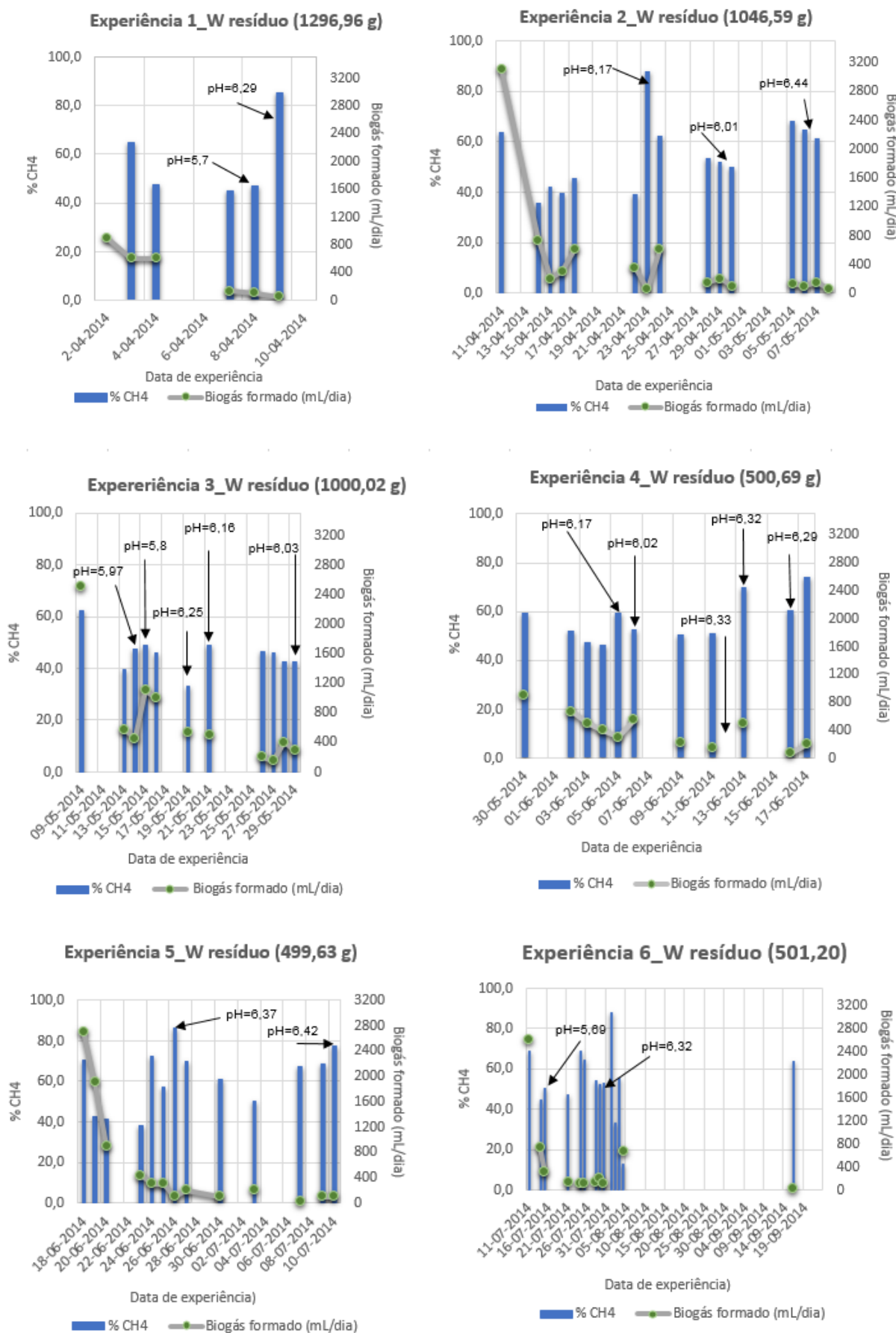


Figura 23 - Volume diário de biogás produzido (mL/dia) nas condições ambiente e a sua composição, nas várias experiências realizadas ao longo do estudo.

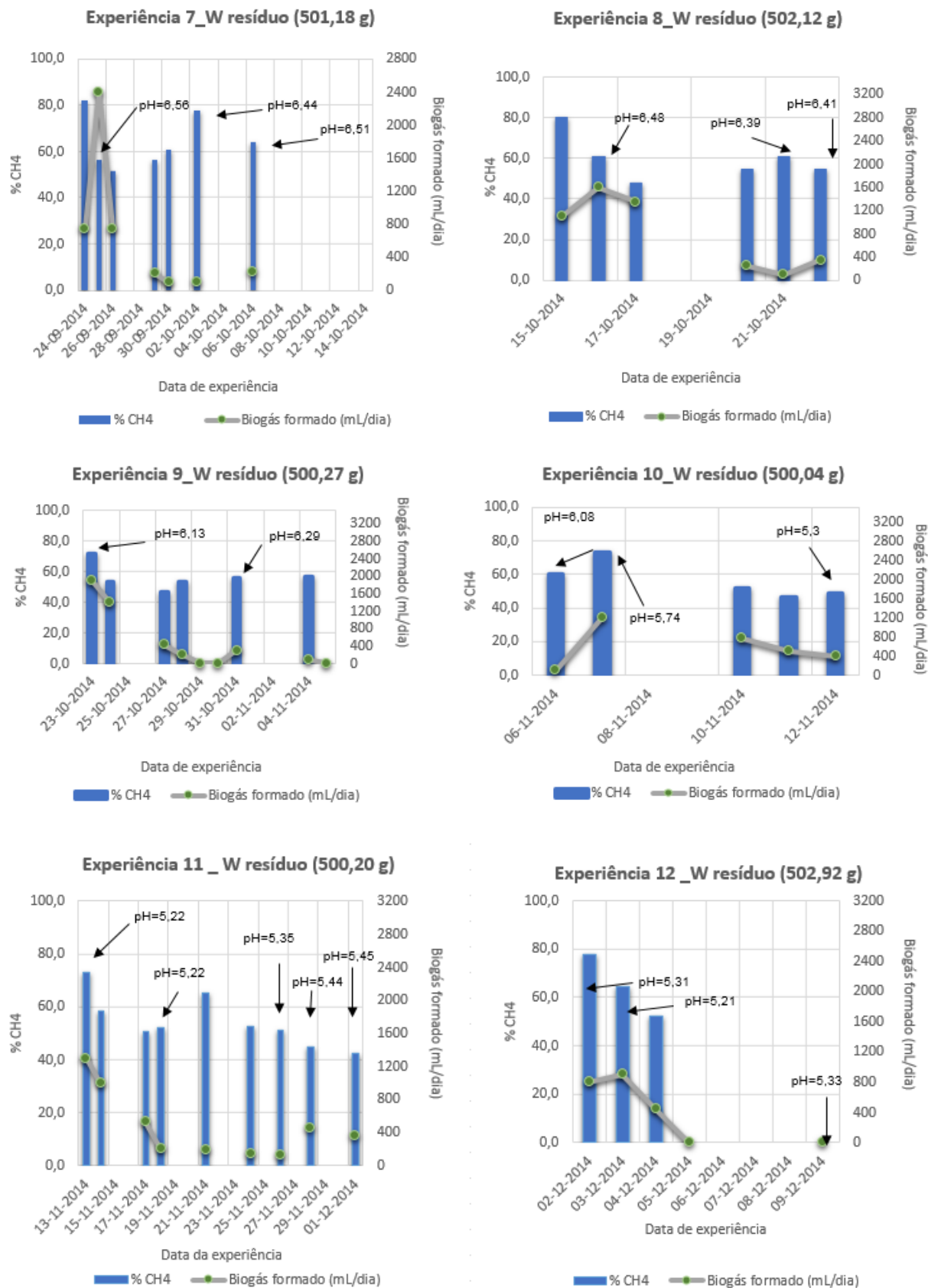


Figura 23 (continuação) - Volume diário de biogás produzido (mL/dia) nas condições ambiente e a sua composição, nas várias experiências realizadas ao longo do estudo.

Como se pode ver na Figura 23 a composição de metano no biogás variou entre os valores de 33 e 88%, sendo que a concentração média de metano foi de $55,4 \pm 12,6\%$, o que se encontra dentro dos valores normais para este tipo de processos biológicos, como se pode constatar no estudo de Scano e colaboradores (2014), bem como no estudo de Fantozzi e colaboradores (2011) em que a percentagem de metano no biogás varia entre 54,4-58,2 e 40,0-68,5%, respetivamente.

Relativamente ao volume de biogás produzido, observa-se que ocorre uma rápida redução do volume diário produzido logo após a adição do resíduo, sendo que claramente o valor máximo de produção diária se observa nas primeiras amostragens efetuadas após a adição de resíduo.

Como já foi dito anteriormente o pH também é um parâmetro que influencia a produção de metano. No entanto, como se controlou este parâmetro no caso em estudo apenas variou na gama de 5,21 - 6,56, não se verificou influência significativa deste parâmetro na produção de biogás, com exceção de um período inicial em que não se promoveu a agitação nem o controlo de pH que se traduziu por valores muito reduzidos de biogás produzido e cujos resultados não foram apresentados nesta dissertação.

Na figura seguinte pode observar-se o volume de biogás produzido acumulado, para cada experiência.

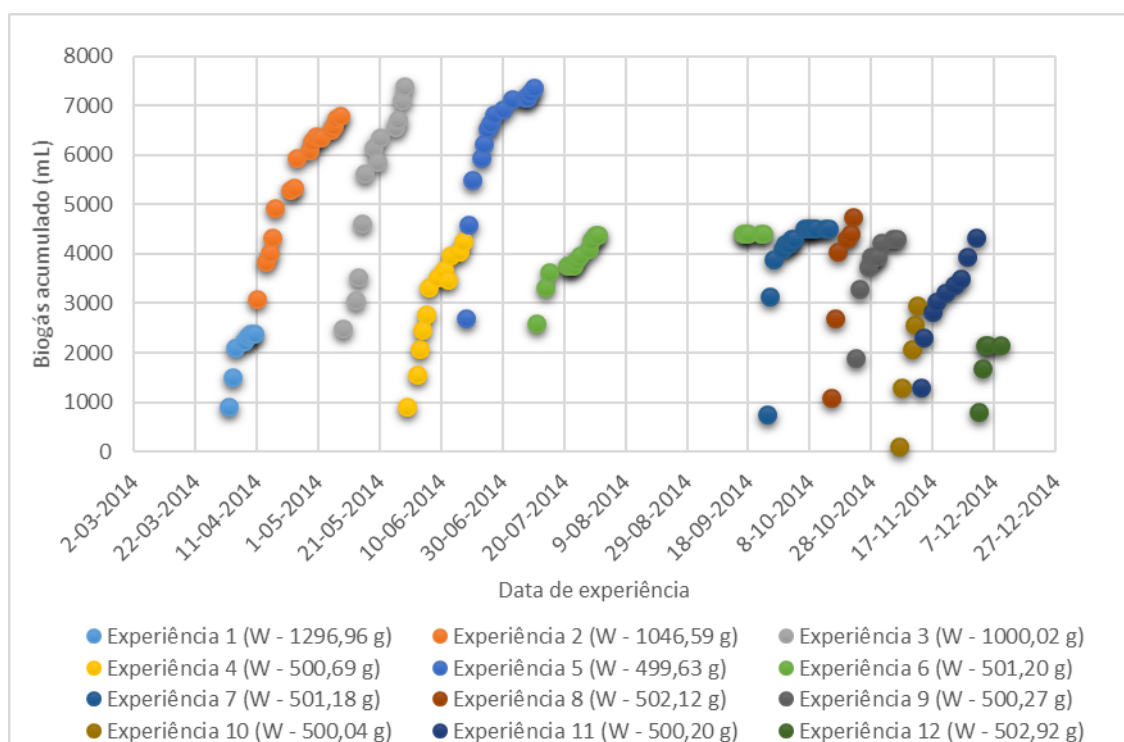


Figura 24 - Volume de biogás acumulado em cada uma das experiências realizadas.

Inicialmente foram realizadas experiências com uma massa de resíduo de aproximadamente 1000g num período de tempo de aproximadamente 25 a 30 dias, verificando-se uma produção elevada de biogás, ainda que com uma composição ligeiramente inferior à obtida nas experiências seguintes, realizadas com menor quantidade de resíduo. Posteriormente reduziu-

se a massa de resíduo para cerca de metade, mantendo-se o tempo de amostragem, tendo-se verificando uma acumulação de produção de biogás semelhante à anterior mas com uma composição em metano mais elevada, na gama dos 77,5 - 86,0%. No final do período de férias de Verão, durante as quais o reator se encontrou desligado pois o estabelecimento de ensino se encontrava encerrado, após se ter realizado uma nova experiência nas mesmas condições que a anterior, realizaram-se novas experiências adicionando a mesma quantidade de resíduo, mas com cerca de um terço de tempo de duração (à exceção da experiência 11). Nestas experiências obtiveram-se valores de produção de biogás inferiores, aos obtidos anteriormente, mas com valores de composição de metano semelhantes, sempre superiores a uma fração volumétrica de 50%.

Por forma a avaliar a eficácia do processo de produção de biogás, determinou-se a razão entre o volume de biogás formado e a massa de sólidos voláteis adicionados no resíduo, com base nos dados Tabela 32 que se encontra no anexo III, e de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{V_{\text{Biogás acumulado}}}{m_{SV \text{ adicionada}}} = \frac{V_{\text{Biogás acumulado}}}{[m_{\text{resíduo}} \times (1 - \text{humidade}) \times \text{Teor de SV}]} \quad (21)$$

em que as variáveis se expressam nas seguintes unidades:

- ✓ $V_{\text{Biogás acumulado}}$ (mL biogás);
- ✓ $m_{\text{resíduo}}$ (g resíduo);
- ✓ humidade (g água/g total);
- ✓ Teor de SV (g SV/ g sólido seco)

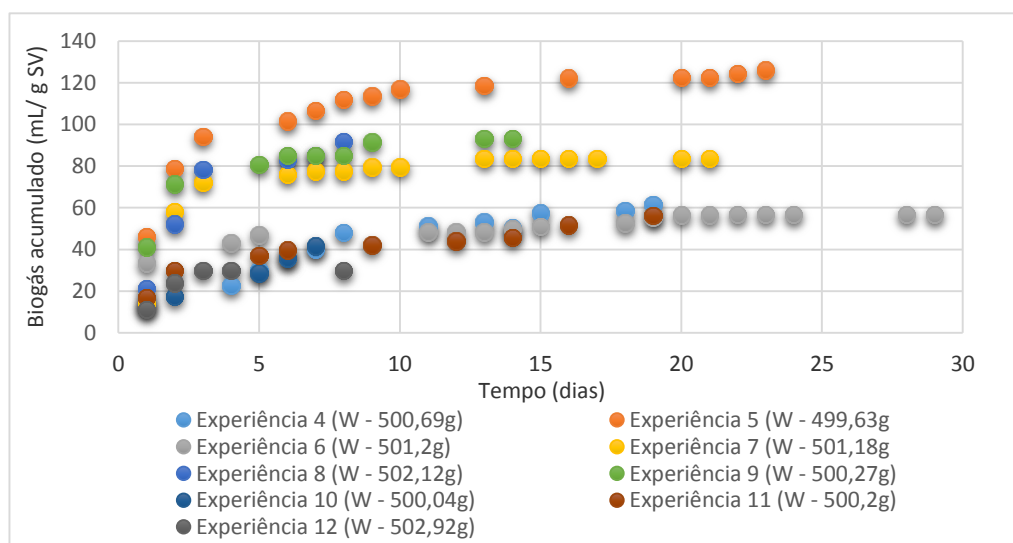


Figura 25 - Volume de biogás acumulado por massa de sólidos voláteis adicionados no resíduo (mL/g SV).

Analisando a Figura 25, verifica-se que em todas as experiências o volume de biogás (à pressão e temperatura ambientes) acumulado por massa de sólidos voláteis presentes no resíduo expresso em (mL/gSV) converge para uma gama compreendida aproximadamente entre 50 e 130 mL/gSV, atingindo o valor máximo na experiência 5 com o valor de 126 mL/gSV. Estes valores estão de acordo com alguns estudos consultados na bibliografia, nomeadamente o trabalho apresentado por Komemoto e colaboradores (2009), que apresenta uma produção próxima do resultado do estudo desta dissertação de 64,7 mL/gSV. Há, contudo estudos que referem valores de produção de biogás acumulado muito superiores, como é o caso do estudo de Tanimu e colaboradores (2014), que no tratamento de resíduos alimentares no estado mesofílico, apresentam um valor de 535 mL/gSV, aproximadamente cinco vezes maior.

No gráfico seguinte apresenta-se a evolução ao longo do tempo de experiência do quociente entre o volume de metano formado nas condições ambiente e a massa seca de sólidos voláteis, com base nos dados da Tabela 33 que se encontra no anexo III, e calculado de acordo com a equação seguinte:

$$\frac{V_{CH_4}}{m_{SV \text{ adicionada}}} = \frac{V_{CH_4}}{[m_{resíduo} \times (1 - \text{humidade}) \times \text{Teor de SV}]} \quad (22)$$

em que as variáveis se expressam nas seguintes unidades:

- ✓ V_{CH_4} - (mLCH₄ à temperatura ambiente);
- ✓ $m_{resíduo}$ - (g resíduo);
- ✓ humidade - (g_{água}/g_{total});
- ✓ Teor de SV - (g SV/ g_{sólido seco}).

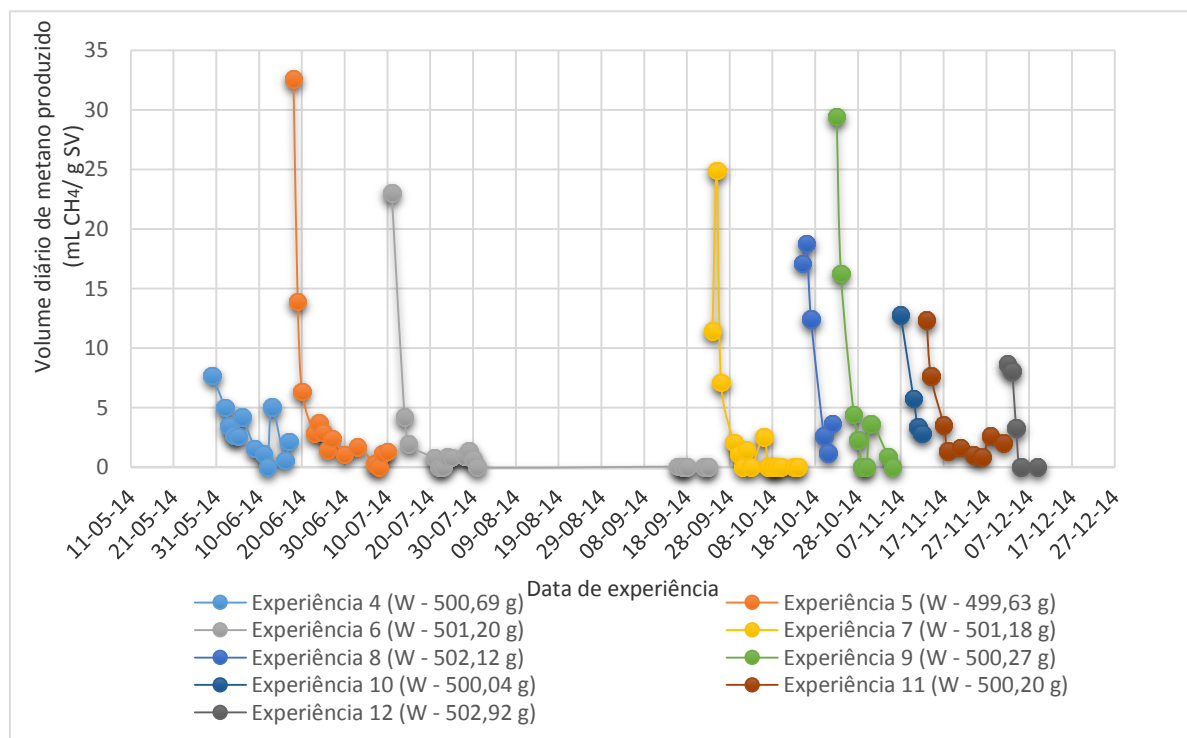


Figura 26 - Variação do volume de metano produzido diariamente por unidade de sólido volátil adicionado (mL/g SV) ao longo das experiências.

Conforme se observa na figura anterior, foi na experiência 5 que se obteve o valor mais elevado de produção específica de metano, de aproximadamente 33 mLCH₄/gSV/d. No entanto, pode verificar-se que, com exceção da experiência 4, todos os ensaios efetuados com duração semelhante obtiveram resultados aproximados compreendidos entre 23 e 33 mLCH₄/gSV/d no período imediatamente após a adição de resíduo. Nas experiências realizadas com uma duração menor (a partir da experiência n.º 8), em que, conforme se referiu anteriormente, começou a haver uma acumulação de sólidos no reator, a eficiência de digestão parece diminuir, mesmo no período imediatamente posterior à adição de resíduo, observando-se uma formação específica de metano bastante inferior. É de enfatizar, que este gráfico permite constatar que claramente a maior produção de metano ocorre em todas as experiências no período inicial após a adição da polpa de figo, o que parece indiciar que o resíduo em estudo possui uma fração de matéria orgânica facilmente biodegradável que é digerida rapidamente com elevada conversão em biogás, seguida de uma fração mais dificilmente digerível por processos anaeróbios, que se traduz por valores de formação de biogás muito inferiores.

Assim, verifica-se que a alteração do tempo de permanência do resíduo no reator alterou o estado de funcionamento do mesmo, levando a um abaixamento da eficiência de remoção.

Comparando com o trabalho de Jard, (2012) que estudou o processo de digestão anaeróbia de macroalgas num processo *batch* e em condições de temperatura mesofílica, verifica-se que este autor obteve uma produção inicial de metano compreendido entre 510 e 272 mL CH₄/gSV/d para a alga *S. latíssima* e 908 e 430 mL CH₄/gSV/d para a alga *P. palmata*, valores superiores ao valor obtido nesta dissertação. Zhang (2014) obteve um valor de 273

mLCH₄/gSV/d, na fase inicial de um processo *batch*, nas condições de temperatura mesofílica de digestão anaeróbia do resíduo proveniente do processo de fabrico de papel, a lama de cal, este valor apesar de ser mais baixo que o valor do estudo de Jard, ainda é elevado comparativamente ao estudo da dissertação. Num outro estudo do mesmo autor (Zhang, 2013) em que é feito o mesmo processo para alimentos crus e resíduo de alimentos sólidos obteve-se uma produção de 190 e 240 mLCH₄/gSV/d, que apesar de elevada comparativamente aos resultados do estudo em causa, apresenta também o seu máximo de produção de metano no início da experiência, diminuindo a sua produção de metano por massa de sólidos voláteis nos dias seguintes.

4.2 Balanço ao Carbono

Analizados os parâmetros das diversas fases em jogo no presente estudo de digestão anaeróbia, foi possível efetuar um balanço material ao reator, suportado na massa de carbono.

Para a realização do balanço foram consideradas as seguintes correntes de entrada e saída:

Entradas:

- ✓ Massa de carbono no sobrenadante presente no reator no início da experiência:

$$m_{C,sobrenadante\ inicial} = V_{Sobrenadante\ inicial} \times \rho_{Sobrenadante\ inicial} \times \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \quad (23)$$

em que se considerou que a massa volúmica do sobrenadante ($\rho_{sobrenadante}$) seria equivalente à massa volúmica da água ($\rho_{água}$) em que, $m_{C,SSM}$ é o valor da massa de carbono (mg_C) determinada no analisador Shimadzu SSM-5000A e $m_{amostra\ SSM}$ (mg_{amostra}) se refere à massa de amostra inserida no barco para análise nesse aparelho, sendo estas designações igualmente válidas para as demais expressões apresentadas de seguida.

- ✓ Massa de carbono nas lamas presentes no reator no início da experiência:

$$m_{C,lamas\ inicial} = V_{Lamas\ inicial} \times \rho_{Lamas\ inicial} \times \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \quad (24)$$

em que se considerou para a massa volúmica das lamas, (ρ_{Lamas}), é o valor característico de lamas secundárias de 1,02 g/cm³ (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

- ✓ Massa de carbono no resíduo adicionado no início da experiência:

$$m_{C,resíduo} = \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \times m_{resíduo\ adicionado} \quad (25)$$

Saídas:

- ✓ Massa de carbono no sobrenadante presente no reator no final da experiência:

$$m_{C,sobrenadante\ final} = V_{Sobrenadante\ final} \times \rho_{Sobrenadante\ final} \times \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \quad (26)$$

- ✓ Massa de carbono nas lamas presentes no reator no final da experiência:

$$m_{C,lamas\ final} = V_{Lamas\ final} \times \rho_{Lamas\ final} \times \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \quad (27)$$

- ✓ Massa de carbono nas amostras periódicas de sobrenadantes retiradas ao longo da experiência para monitorizar o processo:

$$m_{C,amostras\ periódicas} = \sum \left(V_{amostras\ periódicas} \times \rho_{amostras\ periódicas} \times \frac{m_{C,SSM}}{m_{amostra,SSM}} \right) \quad (28)$$

onde se considerou que a massa volúmica das amostras periódicas ($\rho_{amostras\ periódicas}$) seria próximo da massa volúmica da água ($\rho_{água}$.)

- ✓ Massa de carbono no biogás formado ao longo da experiência:

$$m_{C,Biogás} = \sum \left(V_{Biogás} \times \% CH_4 \times \frac{PM}{RT} \right) \quad (29)$$

em que, P é a pressão atmosférica, M é massa molar do carbono, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura ambiente.

- ✓ Massa de carbono em amostras da mistura retiradas ao longo da experiência e utilizadas para medição e controlo do pH do reator:

$$m_{C,amostras\ pH} = \sum (V_{amostras,\ pH} \times \rho_{amostras,\ pH} \times Teor\ médio\ C_{amostra,\ pH}) \quad (30)$$

onde se considerou que a massa volúmica das amostras do pH ($\rho_{amostras,\ pH}$) seria igual a 1,02 g/cm³, tendo a massa de carbono na amostra de pH sido estimada considerando a média entre as amostras inicial e final presentes no reator, determinada pela seguinte expressão:

$$Teor\ médio\ C_{amostra,\ pH} = \frac{\sum teor\ de\ C_{amostra\ i} \times V_i \times \rho_i}{\sum V_i \times \rho_i} \quad (31)$$

em que i pode referir-se à fase de sobrenadante inicial ou final, ou fase de lamas inicial ou final.

Balanço Global:

Seguidamente são apresentadas as equações para o balanço global tendo em conta todas as entradas e saídas, da massa de carbono, do reator anaeróbio.

Entradas:

$$m_{carbono\ inicial} = m_{C,resíduo} + m_{C,lamas\ inicial} + m_{C,sobrenadante\ inicial} \quad (32)$$

Saídas:

$$m_{carbono\ final} = m_{C,biogás} + m_{C,lamas\ final} + m_{C,sobrenadante\ final} + m_{C,amostras\ periódicas} + m_{C,amostras\ da\ mistura\ pH} \quad (33)$$

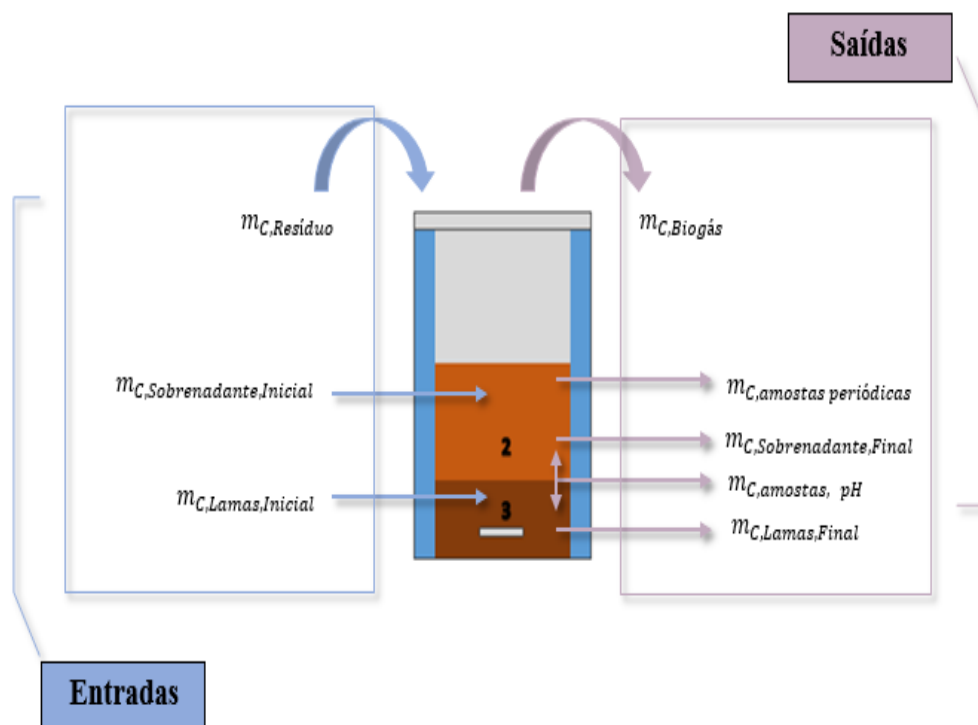


Figura 27 - Esquema do balanço à massa de carbono no reator.

Com base nos dados apresentados no anexo IV, nas Tabelas 33 a 38 e utilizando as equações 23 a 31, determinou-se a massa de carbono nas amostras de sobrenadante e lamas inicial e final, bem como a massa de carbono no resíduo, a massa de carbono no biogás, em amostras periódicas e em amostras de pH. Utilizando as equações 32 e 33 determinou-se a massa de carbono nas entradas e saídas, cujos resultados são apresentados na Tabela 17 e Tabela 18, respectivamente.

Tabela 17 - Dados da massa de carbono considerada como entrada do reator anaeróbio de cada experiência.

Entradas				
	mC S, inicial (gC)	mC L, inicial (gC)	mC Resíduo (gC)	mC total entrada (gC)
29-05	29,0	13,0	29,3	71,3
17-06	21,7	13,2	29,3	64,2
10-07	19,4	11,1	32,8	63,3
23-09	21,9	12,6	33,5	68,0
22-10	20,0	11,4	32,4	63,8
5-11	16,5	36,1	38,3	90,9
12-11	32,2	33,3	40,2	105,7
1-12	19,2	54,9	37,8	111,9

Como se pode ver na Tabela 17 a matéria orgânica, expressa em grama de carbono, existente no início de cada experiência no reator é normalmente superior à que é introduzida na alimentação de resíduo, verificando-se a acentuação clara desta situação nas últimas experiências em que se reduziu o tempo de digestão no reator.

Seguidamente é apresentada a tabela com os dados referentes à massa de carbono determinada nas saídas do reator anaeróbio em cada experiência.

Tabela 18 - Dados da massa de carbono considerada como saídas do reator anaeróbio de cada experiência.

Saídas						
	mC biogás (gC)	mC L final (gC)	mC S final (gC)	mC amostras periódicas (gC)	mC amostras pH (gC)	mC total saída (gC)
29-05	1,238	18,879	23,430	5,146	2,570	51,264
17-06	2,059	15,893	21,570	4,303	2,160	45,984
10-07	1,312	17,967	24,514	5,400	3,104	52,297
23-09	2,778	16,273	22,274	9,000	3,146	53,472
22-10	1,285	42,490	18,331	5,439	1,342	68,887
5-11	0,892	39,151	35,798	1,797	4,122	81,759
12-11	1,276	62,072	21,932	0,000	1,928	87,207
1-12	0,730	72,052	22,795	2,020	7,254	104,850

Pode verificar-se pela análise da tabela anterior que as amostras de biogás representam uma pequena fração da quantidade de massa de carbono saída do reator, comparativamente com as amostras representativas do licor existente no final da experiência, das lamas e do sobrenadante. A saída que apresenta o valor mais elevado de massa de carbono é a que corresponde às lamas existentes no reator no final da experiência, tendo-se verificado que a partir do momento em que se reduziu o período de digestão, a massa de resíduo não digerido foi aumentando, acumulando-se e crescendo à do material biológico que constitui esta fase do licor. Esta situação também explica o facto de inicialmente os valores de massa de carbono nas lamas e no sobrenadante serem próximos havendo depois do dia 22 de outubro um aumento na massa de carbono das lamas devido à acumulação de matéria orgânica não digerida no reator.

Na figura seguinte ilustra-se os resultados obtidos nas tabelas anteriores, por forma a visualizar melhor a evolução da quantidade de carbono presente em cada componente considerada no balanço efetuado ao reator anaeróbio.

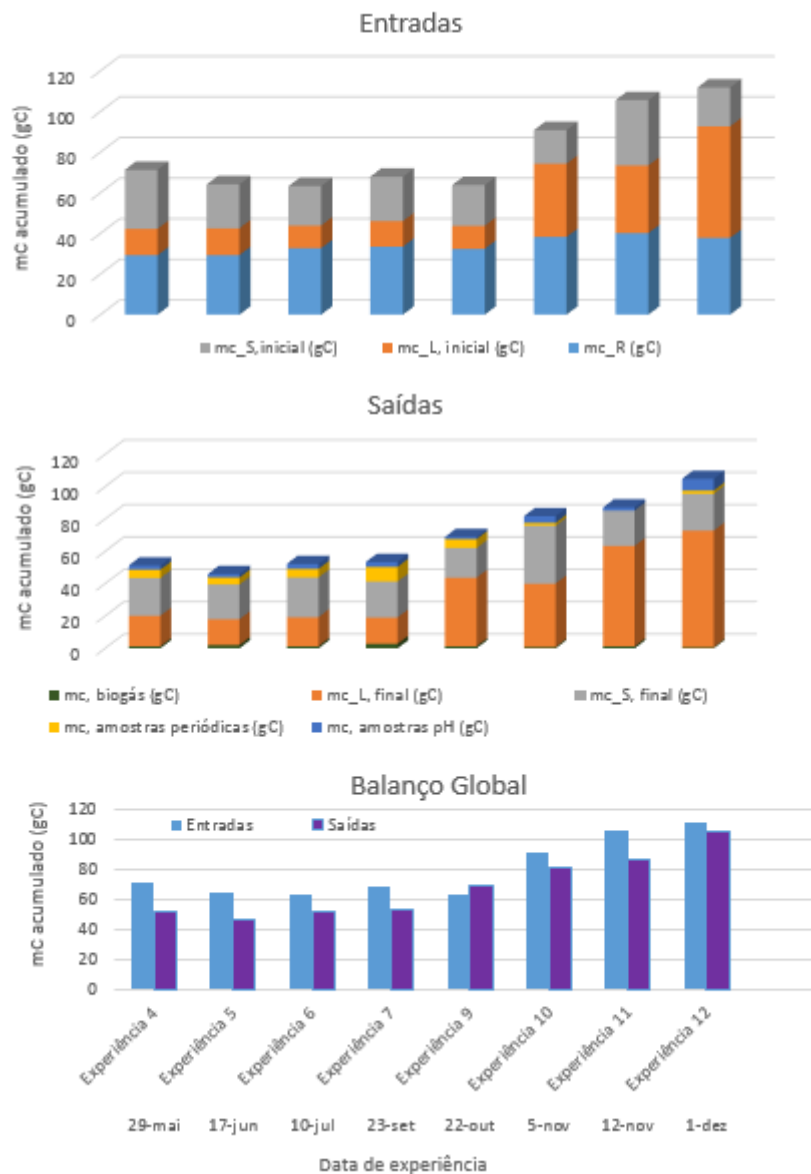


Figura 28 - Representação gráfica do balanço ao carbono realizado ao reator anaeróbio em termos de entradas, saídas, e balanço global.

Como se pode analisar na figura anterior, durante o período de tempo em que se operou o reator com o mesmo resíduo e aproximadamente a mesma duração de experiência, conseguiu-se atingir um período razoavelmente estacionário em que se observava a repetibilidade das experiências, correspondendo isto às experiências 4, 5, 6 e 7, compreendidas entre as datas de 29 de maio e 14 de outubro. É de referir que a experiência 8 não se encontra representada, em virtude de algumas amostras não terem sido analisadas. A partir desta experiência foi reduzido o tempo de residência (à exceção da experiência 11), o que fez com que houvesse um aumento da massa de carbono acumulada no reator, devido ao facto do resíduo inserido não ser totalmente digerido no prazo de tempo em que ocorre a experiência.

Como se verifica na figura anterior, é evidente que a massa de carbono é mais elevada nas amostras de lamas, pois é nesta fase que mais se acumulam o resíduo não digerido, bem como os biosólidos. No final da experiência 10, verificou-se uma dificuldade acrescida no processo de sedimentação e separação das fases do licor, pelo que é no final desta experiência (e início da seguinte) que se observa uma maior quantidade de matéria orgânica no sobrenadante. Em termos de biogás, como já foi dito anteriormente, verifica-se que a fração do resíduo que é convertido naquela forma de energia é reduzida, não variando significativamente ao longo das experiências. Pela análise do último gráfico da figura anterior, pode verificar-se que de uma forma geral, com exceção da experiência 9, a massa de carbono contabilizada no início da experiência é superior à determinada nas “saídas” do reator, verificando-se uma perda entre 5 e 29% do carbono inicial. Esta análise pode ser mais facilmente visível por meio da figura seguinte em que se apresenta a relação entre a massa de carbono final e a massa de carbono inicial para as 8 experiências tratadas neste subcapítulo.

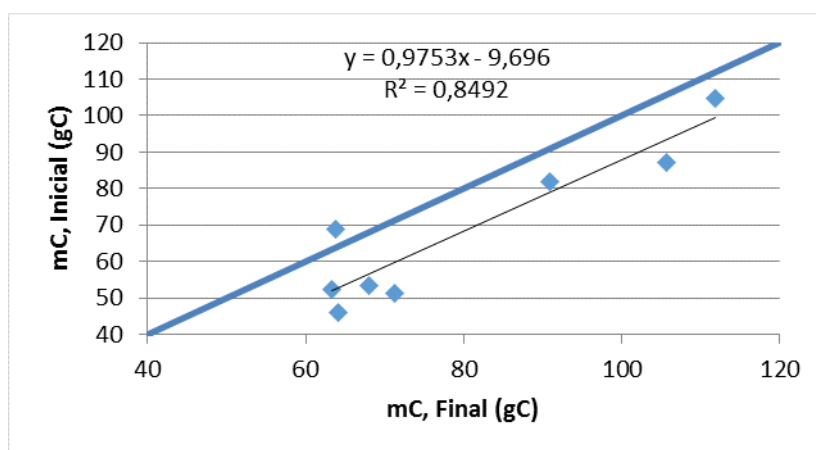


Figura 29 - Relação entre a massa de carbono final e a massa de carbono inicial para cada experiência de digestão anaeróbia.

Como se pode ver na Figura 29, verifica-se que a relação entre a massa de carbono considerada nas entradas e nas saídas, denota diversas discrepâncias decorrentes de erros experimentais que se pensa deverem essencialmente à heterogeneidade das amostras, em particular das amostras de resíduo e lamas. Apesar desses erros, pode observar-se que o balanço fecha razoavelmente e que a reta de regressão linear tem um declive próximo da unidade, conforme seria expectável.

Com vista a avaliar a fração de carbono alimentada no resíduo que é removida sob a forma de biogás é apresentada na figura seguinte a razão entre a massa de carbono no biogás e a massa de carbono no resíduo alimentado.

Tabela 19- Fração de resíduo convertido em biogás ($m_{C,biogás} / m_{C,resíduo}$.)

Experiência (Dias)	$m_{C, biogás}/m_{C, resíduo} (\%)$
Experiência 4, (29-05)	4,2
Experiência 5, (17-06)	7,0
Experiência 6, (10-07)	4,0
Experiência 7, (23-09)	8,3
Experiência 9, (22-10)	4,0
Experiência 10, (5-11)	2,3
Experiência 11, (12-11)	3,2
Experiência 12, (1-12)	1,9
<i>Média/ desvio padrão</i>	<i>4,4 ± 2,1</i>

Pode-se observar na Tabela 19, que em termos de massa de carbono de resíduo adicionado convertida em biogás a fração é bastante reduzida, sendo que, a experiência que teve melhores resultados foi a experiência 7 em que 8,3% do carbono alimentado foi removido sob a forma de biogás.

Com base na quantificação efetuada da massa de carbono presente nas diferentes fases consideradas e definido o tempo de retenção, θ_c , com base na massa de carbono para cada experiência, recorrendo à seguinte expressão:

$$\theta_c = \frac{(mC_{sobrenadante\ final} + mC_{lamas\ final})}{(mC_{resíduo} / tempo\ de\ experiência)} \quad (34)$$

em que,

- ✓ θ_c é tempo médio de permanência da matéria orgânica no digestor (dias);
- ✓ $mC_{sobrenadante\ final}$ é a massa de carbono no sobrenadante final (gC);
- ✓ $mC_{lamas\ final}$ é a massa de carbono nas lammas finais (gC).

Pode calcular-se o tempo médio de permanência da matéria orgânica, expressa em carbono, presente no digestor anaeróbio, podendo-se concluir que nas primeiras quatro experiências o tempo médio de permanência da matéria orgânica no digestor foi de $31,63 \pm 3,44$ dia, enquanto nas restantes quatro experiências foi de $24,95 \pm 9,63$ dia ($20,02 \pm 5,13$, se excluirmos a experiência 11).

No período em que se verificou que o sistema estava estável correspondendo às experiências 4, 5, 6 e 7, compreendidas entre as datas de 29 de maio e 14 de outubro pode caracterizar-se o funcionamento do reator anaeróbio, cujo esquema se apresenta na figura seguinte.

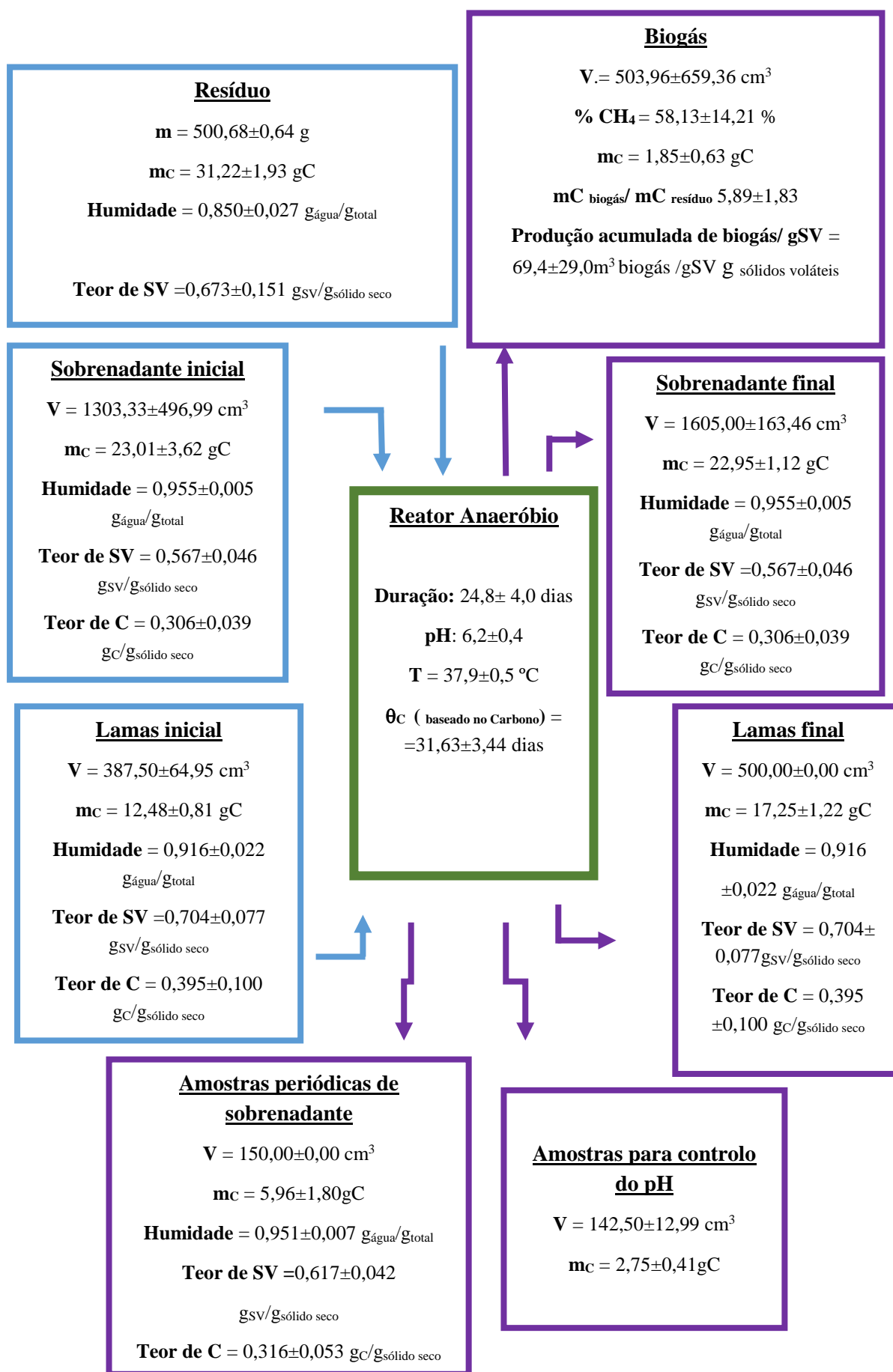


Figura 30 - Esquema que caracteriza o funcionamento do reator anaeróbico.

4.3 Produção Energética

Um dos objetivos deste trabalho consistia em avaliar o potencial de produção de biogás através da digestão anaeróbia do resíduo da produção de vinagre, a polpa de figo fermentado. De acordo com informação disponibilizada pela empresa Mendes Gonçalves, a produção anual do resíduo de figo é de 168 toneladas. Com base no estudo efetuado, pode considerar-se que se iria produzir biogás de acordo com o observado na experiência 5, em que se conseguiu 126 m^3 de biogás por tonelada de sólidos voláteis adicionada, em 22 dias. Admitindo que se iria processar as 168 toneladas de resíduo com características semelhantes ao resíduo estudado com humidade de $0,851 \pm 0,027 \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{sólido total}}$ e teor de sólidos voláteis de $0,701 \pm 0,152 \text{ g}_{\text{sv}}/\text{g}_{\text{sólido seco}}$, seriam necessárias 14 partidas anuais com a adição de 12 toneladas de resíduo, que ocupariam o digester anaeróbio 308 dias do ano. Admitindo uma relação entre o volume do reator a massa de resíduo adicionada proporcional à da instalação laboratorial, seria necessário um reator anaeróbio com cerca de 50 m^3 , idealmente 2 de 25 m^3 , cada.

Considerando que se produziriam 126 m^3 de biogás por tonelada de sólidos voláteis adicionada, a adição de 12 ton de resíduo, a que corresponde 1,25 ton de sólidos voláteis, permitiria a produção de 158 m^3 de biogás nas condições ambientes (20°C , 1 atm), com uma concentração volumétrica de metano de 55,4%. De acordo com o Despacho n.º 17313/2008 de 26/6, o poder calorífico inferior do metano é de 50 MJ/kg, o que permite estimar que o poder calorífico inferior do biogás com 55% de metano será de 15,5 MJ/kg de biogás ($5,11 \text{ kW.h/m}^3$ de biogás, a 20°C e 1 atm), pelo que o biogás gerado corresponderia a uma produção de energia de 2905 MJ ou de 807 kW.h, que, admitindo a eficiência para a produção de energia elétrica prevista no anexo II da Diretiva 2006/32/CE de 40%, se traduziria numa produção de 323 kW.h de energia elétrica, com o valor de 52 €, considerando a tarifa não doméstica de 16€/kW.h, o que corresponde a uma rentabilidade anual de 723€. Considerando um valor típico de investimento de 400€/m³ (Tchobanoglous et al., 2003) a instalação custaria cerca de 20000€, pelo que, mesmo não considerando os custos de operação, apresentaria um *payback* de 28 anos. O valor reduzido de rentabilidade resulta da baixa conversão de matéria orgânica que se observou, denotando a pouca eficiência da instalação no processo de formação de biogás e tornando pouco atrativo sob ponto de vista económico esta solução.

Capítulo 5 - Conclusões gerais e propostas para futuros trabalhos

A presente dissertação versou sobre o processo de digestão anaeróbia, uma tecnologia que se encontra em desenvolvimento, particularmente quando aplicada à valorização de resíduos alimentares, tendo-se estudado o funcionamento de um reator anaeróbio alimentado com resíduo de vinagre de figo proveniente de um indústria alimentar.

Para a caracterização do processo de digestão anaeróbia foi necessário desenvolver uma técnica expedita para determinação da concentração de metano no biogás produzido, tendo-se adaptado o método proposto por Abdel-Hadi (2008), que permite a determinação da fração volumétrica de metano no biogás, com recurso à remoção do dióxido de carbono, por absorção em solução alcalina, o hidróxido de potássio. O método desenvolvido mostrou-se adequado na medida em que conduziu a valores em consonância com os constantes na bibliografia, não tendo, contudo, sido validado pela comparação com a análise por cromatografia gasosa conforme estava previsto, em resultado da avaria deste equipamento.

Foi, ainda, necessário desenvolver e validar o método de determinação da fração de carbono em amostras sólidas e líquidas com muitos sólidos suspensos utilizando o equipamento analítico *Shimadzu SSM 5000A*, que permite determinar a massa de carbono em amostras sólidas por oxidação catalítica e deteção do CO_2 formado por espectrofotometria de infravermelho não dispersiva. A validação do método analítico de determinação de carbono em amostras sólidas permitiu, verificar que o valor do coeficiente de correlação obtido para a curva de calibração linear é claramente superior ao limite de aceitação (0,9999 e 0,995, respetivamente), atestando a sua adequabilidade. A aplicação do teste de *Mandel* permitiu concluir, pela comparação da diferença das variâncias entre o ajuste linear e o não linear com o valor tabelado da distribuição F de Fisher, que a função de calibração linear é apropriada. Pela aplicação do teste de homogeneidade de variâncias foi possível verificar a adequabilidade da gama de trabalho definida (até 30 mgC). Foram definidos os limiares analíticos do método, nomeadamente o limite de deteção e o limite de quantificação, que correspondem aos valores de 0,113 e 0,314 mgC, respetivamente, sendo ambos significativamente inferiores à massa de carbono no primeiro padrão analisado (2,53 mgC), pelo que se concluiu que o 1º padrão é adequado e apto a ser utilizado. Pôde-se, pois, concluir que o método desenvolvido é adequado para a determinação da massa de carbono em amostras sólidas e pôde ser aplicado às amostras retiradas do reator anaeróbio, o que permitiu monitorizar o seu funcionamento.

No que se refere, à instalação laboratorial de digestão anaeróbia, esta foi criada para o presente trabalho operando em regime descontínuo entre os meses de março e dezembro de 2014, numa gama de temperatura mesofílica (36-39°C) e com valores de pH no reator compreendidos entre 4,3-7,1, sendo que maioritariamente na gama compreendida entre 4,9 e 7,1 (temperatura média de $37,9 \pm 0,5$ °C e pH médio de $6,1 \pm 0,4$).

A alimentação do digestor anaeróbio foi um resíduo constituído por polpa de figo fermentado usado na produção de vinagre de figo, com humidade de $0,851 \pm 0,027$ g_{água}/g_{sólido húmido}, com

teor de sólidos voláteis de $0,701 \pm 0,152$ g_{sólido volátil}/ g_{sólido seco} e com teor de carbono de $0,492 \pm 0,122$ gC/ g_{sólido seco}. Ao longo deste trabalho experimental, foram realizadas 13 experiências em *batch*, numa primeira fase com duração de cerca de aproximadamente um mês e numa segunda fase de apenas cerca de uma semana (à exceção da experiência 11).

A monitorização do reator anaeróbio durante os cerca de dez meses permitiu concluir que:

- ✓ A humidade apresenta uma correlação negativa entre as fases de lamas e sobrenadantes formadas por decantação do licor existente no reator, o que pode ser explicado pelo facto de amostras de licor com melhor desempenho em termos de decantação contribuem para um maior teor de sólidos na fase de lamas, e um consequente menor teor de sólidos na fase sobrenadante e vice-versa.
- ✓ A concentração em sólidos voláteis e carbono é superior nas amostras de lamas relativamente às de sobrenadante, decorrente de os sólidos presentes nas lamas estarem menos digeridos, pelo que possuem um teor de matéria orgânica biodegradável superior.
- ✓ A despeito dos erros experimentais essencialmente decorrentes da dificuldade de obtenção de amostras representativas das fases heterogéneas, há uma correlação aceitável entre o teor de carbono e o teor de sólidos voláteis nas diversas amostras de sobrenadante e lamas, atestando que o material carbonáceo presente na amostra é em grande parte de carácter orgânico, volatilizando a 550°C.
- ✓ A composição de metano no biogás variou entre os valores de 33 e 88%, sendo que a concentração média de metano foi de $55,4 \pm 12,6\%$, o que se encontra dentro dos valores normais para este tipo de processos biológicos
- ✓ Em todas as experiências o volume de biogás (à pressão e temperatura ambientes) acumulado por massa de sólidos voláteis presentes no resíduo converge para uma gama compreendida entre 50 e 130 mL/gSV, atingindo o valor máximo de 126 mL/gSV, valor inferior ao encontrado na bibliografia.
- ✓ Claramente a maior produção específica de metano ocorre, em todas as experiências, no período inicial após a adição da polpa de figo, o que parece indiciar que o resíduo em estudo possui uma fração de matéria orgânica facilmente biodegradável que é digerida rapidamente com elevada conversão em biogás, seguida de uma fração mais dificilmente digerível por processos anaeróbios, que se traduz por valores de formação de biogás muito inferiores. O valor máximo de produção específica de metano observado foi de aproximadamente 33 mLCH₄/gSV/d, bastante inferior aos valores encontrados na bibliografia.
- ✓ Durante os primeiros sete meses de operação do reator em que se manteve o mesmo resíduo e a mesma duração de experiência, conseguiu-se atingir um período razoavelmente estacionário em que se observava a repetibilidade das experiências.
- ✓ Quando se reduziu a duração das experiências, observou-se que a concentração de carbono solúvel começou a aumentar, tanto nas lamas como no sobrenadante, denotando a acumulação de matéria orgânica solúvel na fase líquida, consequência da

acumulação de resíduo não digerido, no digestor anaeróbio. Nesta fase final a eficiência de produção de biogás diminuiu, mesmo no período imediatamente após a adição de resíduo

Do balanço material realizado ao reator, suportado na massa de carbono, verificou-se que:

- ✓ Apesar de diversas discrepâncias decorrentes de erros experimentais que se pensa deverem essencialmente à heterogeneidade das amostras, em particular das amostras de resíduo e lamas, pode observar-se que o balanço fecha razoavelmente (razão média entre entradas e saídas de $0,851 \pm 0,123$) e que a reta de regressão linear que relaciona a massa de carbono inicial com a massa de carbono final adicionada, apresenta um declive próximo da unidade ($0,995$) e um coeficiente de correlação de $0,849$.
- ✓ As amostras de biogás representam uma pequena fração da quantidade de massa de carbono saída do reator, comparativamente com as amostras representativas do licor existente no final da experiência, das lamas e do sobrenadante ($0,030 \pm 0,022$). Em termos de massa de carbono de resíduo adicionado convertida em biogás a fração é também bastante reduzida ($0,044 \pm 0,022$), sendo que, na experiência que teve melhores resultados $8,3\%$ do carbono alimentado foi removido sob a forma de biogás.

Finalmente, em termos de avaliação do potencial de produção de biogás através da digestão anaeróbia do resíduo da produção de vinagre de figo, concluiu-se que para a produção anual da empresa Mendes e Gonçalves deste resíduo seria necessário um reator anaeróbio com cerca de 50 m^3 que operaria 308 dias/ano produzindo biogás que corresponderia a uma produção anual de energia calorífica de 40670 MJ que se traduziria numa produção de 4522 kWh de energia elétrica, com o valor de 723 € , o que corresponde a uma rentabilidade muito baixa decorrente da reduzida produção de biogás observada, tornando o investimento pouco atrativo sob ponto de vista económico.

Resumindo, pode afirmar-se que o trabalho realizado no âmbito da dissertação permitiu efetuar o desenvolvimento de dois métodos analíticos e a validação de um deles, e também caracterizar adequadamente o processo de digestão anaeróbia do resíduo da produção de vinagre de figo. Concluiu-se que, sem alterações processuais ao esquema seguido o projeto não é atrativo do ponto de vista económico em resultado da reduzida eficiência de formação de biogás. Apesar deste resultado, pode afirmar-se que os objetivos da dissertação foram alcançados, tendo-se concluído pela não adequabilidade da solução proposta para a gestão do resíduo em estudo.

Propostas de trabalhos futuros:

- ✓ Como proposta de trabalho futuro pensa-se que seria interessante averiguar se o pré-tratamento mecânico do resíduo, nomeadamente pela redução a pasta por trituração da polpa de figo, permitira aumentar a eficiência de formação de biogás.
- ✓ Seria também interessante testar a operação do reator em contínuo, permitindo a alimentação de forma mais frequente do reator com resíduo fresco, o que poderá aumentar a eficiência de produção de biogás.
- ✓ Poderiam, ainda, ser introduzidas algumas melhorias ao esquema utilizado, nomeadamente pelo melhoramento do sistema de agitação e ser testada a possibilidade de operar o reator em regime termófilo, para possíveis comparações com o regime mesofílico.
- ✓ No respeitante aos métodos analíticos utilizados, seria muito importante validar o método de análise da concentração de metano nas amostras de biogás, recorrendo à cromatografia gasosa (GC-FID).

Capítulo 6 - Referências Bibliográficas

Abad, Paula. (2015). *Valorização de resíduos agroindustriais por processos de digestão anaeróbia*, Tese de Mestrado Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra.

Abed Hadi, M. A. (2008). A simple apparatus for biogas quality. *Misr Journal of Agricultural Engineering*, Vol. 25, pp. 1055 - 1066.

APHA, AWWA, WEF. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. American Public Health Association, Washing, DC.

Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R., (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy combust*, Vol 34, pp 755-781.

Ariunbaatar, Javkhlan; Giovannni, Antonio P; Francesco, Esposito; Piet, Pirozzi.; Lens, N.L.Piet. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid. *Applied Energy*., Vol. 123, pp. 143-156.

Braber, K. (1995). Anaerobic digestion of municipal solid waste: a modern waste disposal option on the verge of breakthrough. *Biomass and Bioenergy*, Vol 9, pp 365-376.

Carrilho, Nuno Filipe Q. (2012). *Valorização de Bio-Resíduos Alimentares por Digestão Anaeróbia Descentralizada. Caso de Estudo: Campus da FCT/UNL*. Faculdade de Ciências e Tecnologias , Universidade Nova de Lisboa.

Chen, Ye, Cheng, Jay J. e Creamer, Kurt S. (2007). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Volume 99, pp 4044-4064.

Chynowetha, David P., Owensa, John M. e Legrandb, Robert. (2001). Renewable methane from anaerobic digestion of biomass, *Energy*, Vol. 22, pp 1-8.

Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T.H. , Hansen, T. L., Jansen, J.C., (2007). Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management*, Vol. 27, pp. 406-414.

Deublein, Dieter e Steinhauser, Angelika. (2008). *Biogas from Waste and Renewable Resources*: Wiley- VCH.

Diretiva 2006/32/CE, 5 de Abril de 2006, Conselho do Parlamento Europeu.

Diretiva 2009/28/CE, de 23 de Abril de 2009, Conselho do Parlamento Europeu.

Decreto-Lei nº 152/2002, 23 de Maio 2002, - Diário da Republica, I Série - A, Nº 119.

Despacho n.º 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, - Diário da Republica, 2.ª série - N.º 122.

Despacho n.º 3227/2010, 22 de Fevereiro de 2010, - Diário da República, 2.ª série - N.º 36.

Fantozzi, Francesco e Buratti, Cinzia. (2011). Anaerobic digesion of mechanically treated OFMSW: experimental data on biogas/ methane production and residues characterization. *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 8885-8892.

Gerardi, Michael H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons.

Gonçalves, Catarina S. (2010). *Avaliação do Potencial de Geração de Biogás a partir de Resíduos de Boviniculturas na Área Metropolitana do Porto*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Gonçalves, Mendes. (2014). <http://www.mendesgoncalves.pt/pt/quem-somos>, [página internet oficial].

Grady, C.P. Leslie. (1999). *Biological wastewater treatment*. 2th ed., Imperial College Press, Vol 4, University of Dublin, Ireland.

Hall, George M. e Howe, Joe. (2012). Energy from waste and the food processing industry. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol 90, pp 203-212.

Hessami, Mir- Akbar, Christensen, Sky e Gani, Robert. (1996). Anaerobic Digestion of Household Organic Waste to Produce Biogas. *Renewable Energy*, Vol 9, pp 954-957.

IPAC. (2011). Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos. Instituto Português de Acreditação.

Kaparaju, P. L. N. e Rintala, J. A. (2006) Thermophilic anaerobic digestion of industrial orange waste. *Environmental Technology*. Vol. 27, pp. 623-633.

Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., dawson, L., (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, Vol 31, pp 1737-1744.

Komemoto, K., Lim, Y.G., Negrão, N., Onoue, Y., Niwa, C., Toda, T. (2009). Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. *Waste Management*, Vol 29, pp. 2950-2955.

Jard, G., Jackowiak, D., Carrère, H., Delgenes, J.P., Torrijos, M., Steyer, J.P., Dumas, C., (2012). Batch and semi-continuous anaerobic digestion of *Palmaria palmate*: Comparison with *Saccharina latissimi* and inhibition studies. *Chemical engineering journal*, Vol 209, pp 513-519.

Modolo, R.C.E. (2006). *Valorização de Resíduos do sector de pasta de papel em produtos de construção civil*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.

Monte, Margarida M. (2010). *Contributo para o estudo da valorização energética de Biogás em estações de tratamentos de águas residuais*. Tese de Mestrado, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente - Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa.

Pereira, Ana I.C. (2013). *Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

PERSU. (2014). “*PERSU 2020 - Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos*.”.

Relacre. (2000). Guia Relacre N°13: Validação de métodos internos de ensaio em análise química. Lisboa.

Ribeiro, R. L. C. (2004). *Valorização energética de resíduos de restauração por digestão anaeróbia*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Russo, Mário A. T., (2005). *Avaliação dos processos de transformação de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.

Santos, Nádia S. A.,. (2011). *Controlo de Qualidade em Laboratório de Ensaios*. Tese de Mestrado, Viseu, Instituto Politécnico de Viseu.

Scano, E.A., Asquer, C., Pistis, A., Ortu, L., Demontis, V., Cocco, D. (2014). Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot- scale and preliminary performance evaluation of a full- scale power plant. *Energy Conversion and Management*. Vol 77, pp. 22-30.

Schnürer, A., Jarvis, Â. (2010). *Microbiological Handbook for Biogas Plants*. Svenskt Gastekniskt Center AB, pp 49.

Shimadzu. (2001). *PC - Controlled Total Organic Carbon Analyzer TOC - VCPH / CPN & TOC - Control V Software, User Manual. Manual de Utilizador, Process & Environmental Instrumentation Division*, Shimadzu Corporation, Japão.

Shimadzu. (2008). *Solid Sample Module SSM - 5000A for TOC - V Series Total Organic Carbon Analyzer, User's Manual. Process & Environmental Instrumentation Division*. Shimadzu Corporation.

Silveira, G. S. (2009). *Estudo de Co- digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologias , Universidade Nova de Lisboa.

Sitorus, B. S., Panjaitan, S. D., (2013). Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit -vegetable wastes. International Conference on Sustainable, *Energy Procedia*. Vol 32, pp. 176- 182.

Tanimu, M.I., Ghazi, T.I.M., Harun, M.R., Idris, A., (2014). Effect of feed loading on biogas methane production in batch mesophilic anaerobic digesters treating food waste. *International journal of chemical and environmental engineering*, Vol. 5, pp 40-44.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel. H.D., (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. Metcalf & Eddy Inc., New York, NY: McGraw-Hill.

Viklund, S. B., Lindkvist, E., (2015). Biogas production supported by excess heat – A systems analysis within the food industry. *Energy Conversion and Management*. Vol 91 pp. 249–258.

Zhang, C., Su, H., Tan, T., (2014). Anaerobic digestion of food waste stabilized by lime mud from papermaking process. *Bioresource Technology*. Vol. 170, pp. 270-277.

Zhang, C., Su, H., Tan, T., (2013). Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid–liquid system. *Bioresource Technology*. Vol. 145, pp. 10–16.

Anexos

Anexo I - Tabela de Distribuição de Fisher

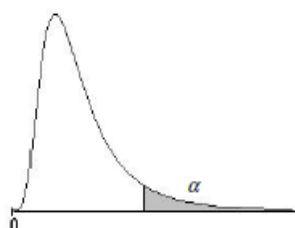
Para a determinação de alguns parâmetros da validação do método analítico foi necessário recorrer à tabela que se segue.

Tabela 20 - Tabela de Fisher, para níveis de significância (α) de 0,100; 0,050; 0,025 e 0,010.

$$X \sim F_{m,n}$$

$$P(X > F_{m,n,\alpha}) = \alpha$$

m – graus de liberdade do numerador
 n – graus de liberdade do denominador



n	α	m																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
1	0,100	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19	60,71	61,22	61,74	62,00	62,26	62,53	62,79	63,06
	0,050	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	243,90	245,95	248,02	249,05	250,10	251,14	252,20	253,25
	0,025	647,79	799,48	864,15	899,60	921,83	937,11	948,20	956,64	963,28	968,63	976,72	984,87	993,08	997,27	1001,40	1005,60	1009,79	1014,04
	0,010	4052,18	4999,34	5403,53	5624,26	5763,96	5858,95	5928,33	5980,95	6022,40	6055,93	6106,68	6156,97	6208,66	6234,27	6260,35	6286,43	6312,97	6339,51
2	0,100	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39	9,41	9,42	9,44	9,45	9,46	9,47	9,47	9,48
	0,050	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49
	0,025	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45	39,46	39,46	39,47	39,48	39,49
	0,010	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,48	99,48	99,49
3	0,100	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23	5,22	5,20	5,18	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14
	0,050	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55
	0,025	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17	14,12	14,08	14,04	13,99	13,95
	0,010	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,50	26,41	26,32	26,22
4	0,100	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79	3,78
	0,050	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66
	0,025	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
	0,010	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56
5	0,100	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30	3,27	3,24	3,21	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12
	0,050	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40
	0,025	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
	0,010	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11
6	0,100	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94	2,90	2,87	2,84	2,82	2,80	2,78	2,76	2,74
	0,050	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70
	0,025	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
	0,010	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97

Anexos

Tabela 20 (continuação) - Tabela de Fisher, para níveis de significância (α) de 0,100; 0,050; 0,025 e 0,010.

		<i>m</i>																	
<i>n</i>	α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
7	0,100	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70	2,67	2,63	2,59	2,58	2,56	2,54	2,51	2,49
	0,050	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27
	0,025	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,41	4,36	4,31	4,25	4,20
	0,010	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74
8	0,100	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32
	0,050	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97
	0,025	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
	0,010	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95
9	0,100	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42	2,38	2,34	2,30	2,28	2,25	2,23	2,21	2,18
	0,050	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75
	0,025	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,61	3,56	3,51	3,45	3,39
	0,010	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,25	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40
10	0,100	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32	2,28	2,24	2,20	2,18	2,16	2,13	2,11	2,08
	0,050	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58
	0,025	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
	0,010	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00
11	0,100	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25	2,21	2,17	2,12	2,10	2,08	2,05	2,03	2,00
	0,050	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45
	0,025	6,72	5,26	4,63	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53	3,43	3,33	3,23	3,17	3,12	3,06	3,00	2,94
	0,010	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40	4,25	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69
12	0,100	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19	2,15	2,10	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93
	0,050	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34
	0,025	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
	0,010	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45
13	0,100	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16	2,14	2,10	2,05	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88
	0,050	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25
	0,025	6,41	4,97	4,35	4,00	3,77	3,60	3,48	3,39	3,31	3,25	3,15	3,05	2,95	2,89	2,84	2,78	2,72	2,66
	0,010	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96	3,82	3,66	3,59	3,51	3,43	3,34	3,25
14	0,100	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,83
	0,050	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18
	0,025	6,30	4,86	4,24	3,89	3,66	3,50	3,38	3,29	3,21	3,15	3,05	2,95	2,84	2,79	2,73	2,67	2,61	2,55
	0,010	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,66	3,51	3,43	3,35	3,27	3,18	3,09
15	0,100	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09	2,06	2,02	1,97	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79
	0,050	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11
	0,025	6,20	4,77	4,15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,46
	0,010	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,29	3,21	3,13	3,05	2,96

Anexo II

Seguidamente são apresentados alguns parâmetros normalmente usados em validação de métodos analíticos, mas que não foi possível utilizar na validação do método efetuada.

Precisão intermédia

A precisão intermédia é a precisão avaliada da mesma amostra, ou amostras idênticas, no mesmo laboratório, ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente as condições de trabalho que vão variar, como por exemplo, os analistas, os equipamentos ou o intervalo de tempo.

A precisão intermédia é calculada reunindo os resultados de t padrões, em que os mesmos têm de ser analisados em replicado, as mesmas vezes, nas condições pré-definidas, segundo a seguinte expressão (Relacre, 2000):

$$S_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}{t(n-1)}} \quad (35)$$

sendo,

$S_{\text{precisão}}$ - o desvio padrão de precisão intermédia;

t - número de amostras ensaiadas;

n - número de ensaios efetuados por amostra;

j - número de amostras (que vai de 1 a t amostras);

k - número do resultado obtido para a amostra j (que vai de 1 a n);

y_{jk} - resultado individual (k) para a amostra j de 1 a t ;

\bar{y}_j - a média aritmética dos resultados da amostra j de 1 a t .

A precisão intermédia calculada desta forma é baseada na dispersão dos resultados obtidos entre ensaios. No caso particular deste estudo, a precisão intermédia foi calculada para a gama de trabalho, realizando 10 ensaios dos padrões 1, 6 e 10 através da seguinte expressão:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (36)$$

Na Tabela 21 estão representados os resultados obtidos.

Tabela 21 - Desvio padrão relativo à precisão intermédia na gama de trabalho.

Parâmetro	Valor
S_1	12,11
S_6	12,08
S_{10}	20,63
$S_{precisão}$	15,47

Através dos resultados obtidos podemos concluir que existe uma dispersão dos resultados semelhantes para o padrão 1 e o padrão 6, e que o desvio padrão de precisão intermédia é da ordem de grandeza das estimativas da precisão intermédias S_i .

Repetibilidade

A repetibilidade avalia a precisão nas mesmas condições experimentais, sendo estas realizadas nas condições mais estáveis possíveis, tais como o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e em curtos períodos de tempo.

A determinação da repetibilidade efetua-se através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios feitos no próprio laboratório de uma serie de medições ($n \geq 10$) do mesmo padrão ou da mesma amostra, nas condições de repetibilidade. É satisfatório a determinação da repetibilidade nos extremos da gama de trabalho, visto que são os padrões que estão mais sujeitos a desvios. Mas caso se justifique, este procedimento é feito em mais amostras e para vários níveis de concentração.

O valor de “r” é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica a diferença absoluta entre dois resultados obtidos em ensaio independentes nas condições mencionadas anteriormente. Sendo assim são aceites resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade quando:

$$|X_i - X_{i-1}| \leq r \quad (37)$$

O limite de repetibilidade é designado de “r” e para um nível de confiança de 95%, é calculado com base na seguinte expressão:

$$r = 2,8 \times \sqrt{S_{ri}^2} \quad (38)$$

Sendo S_{ri} o desvio padrão de repetibilidade, que é determinado pela equação seguinte:

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) \cdot S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)} \quad (39)$$

Sendo,

S_{ri}^2 - variância de repetibilidade associada aos resultados considerados, para cada Laboratório;

S_{wi}^2 - variância associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

$n_{wi} - 1$ - graus de liberdade da serie de análises;

p – número de laboratórios participantes.

No método em causa foram feitas 10 medições em cada extremo da solução padrão, tendo sido obtidos os seguintes limites de repetibilidade.

Tabela 22 - Desvio padrão da repetibilidade e limites de repetibilidade obtidos em cada extremo da gama de trabalho do método em causa.

Padrão	S_{ri}	r
1º Padrão (6 mg)		
10º Padrão (60 mg)		

Existe também mais um fator em causa, no estudo da repetibilidade que é o coeficiente de variação de repetibilidade, definido por “CVr” que é expresso em percentagem e calculado pela equação seguinte:

$$CVr = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad (40)$$

Sendo S_{ri} o desvio padrão da repetibilidade e \bar{x} a média dos resultados obtidos.

Em seguida é apresentada a tabela com os resultados obtidos para os coeficientes de variação de repetibilidade de cada extremo da gama de trabalho.

Tabela 23 - Resultados obtidos para os coeficientes de variação de repetibilidade de cada extremo da gama de trabalho.

Padrão	CVr(%)
1º Padrão (6 mg)	
10º Padrão (60 mg)	

Reprodutibilidade

A reprodutibilidade avalia a precisão de um método em condições experimentais diferentes, isto é utiliza a mesma amostra, mas em condições variadas de medição, tais como operadores diferentes, equipamentos diferentes, laboratório diferentes e intervalo temporal diferente.

Este estudo por um lado não tem grande importância na validação do método, visto que o objetivo da validação de um método é utilizar o mesmo equipamento e em condições de trabalho que não variam ao longo do tempo. Mas por outro lado, é importante quando a comunidade científica pretende introduzir um novo método de análise, pois verifica-se se este resultado é preciso para diferentes condições de trabalho.

O valor da variância associado à reprodutibilidade é calculado pela seguinte equação:

$$S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2 \quad (41)$$

sendo,

S_{Ri}^2 - a variância da reprodutibilidade;

S_{Li}^2 - a variância interlaboratorial;

S_{ri}^2 - a variância da repetibilidade.

Para um nível de confiança de 95% o limite de reprodutibilidade é determinado do mesmo modo que o limite de repetibilidade como se vê pela equação seguinte:

$$R = 2,8 \times \sqrt{S_{Ri}^2} \quad (42)$$

Sendo S_{Ri} o desvio padrão de reprodutibilidade.

Como é feito no limite de repetibilidade, também aqui é determinado o coeficiente de variação, neste caso, para o limite de reprodutibilidade definido por “CV_R” que é expresso em percentagem e calculado pela equação seguinte:

$$CVr = \frac{S_{Ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad (43)$$

Sendo S_{Ri} o desvio padrão da reprodutibilidade e \bar{x} a média dos resultados obtidos.

Anexo III

No presente anexo encontram-se os dados para a determinação dos parâmetros monitorizados ao longo do trabalho experimental, no que diz respeito às amostras de resíduo, de sobrenadante e de lamas.

Na Tabela 24 apresentam-se os resultados obtidos para o cálculo da média e desvio padrão da %SV bem como da humidade que se encontra no capítulo 4. Sendo estes dados correspondente às amostras de resíduo.

Tabela 24 - Representação dos resultados para o cálculo da média e desvio padrão da %SV e da humidade.

Exp	mCadinho (g)	mCadinho+ amostra (g)	mCadinho após estufa a 105°C (g)	msólido seco (g)	mCadinho após mufla a 550°C (g)	SV (msv/ msólido seco)	Humidade (mágua/ m _{total})
1	1,583	18,146	3,994	2,411	1,839	0,894	0,854
	1,589	21,493	4,565	2,976	1,902	0,895	0,850
	1,730	24,351	4,868	3,138	2,054	0,897	0,861
	1,576	19,125	4,162	2,586	1,854	0,893	0,853
3	38,110	54,668	40,604	2,494	38,199	0,964	0,849
	41,266	57,819	43,755	2,489	41,531	0,894	0,850
	46,191	71,417	49,750	3,559	46,584	0,889	0,859
4	33,817	37,734	34,498	0,682	33,894	0,585	0,826
	32,557	39,275	33,499	0,941	32,664	0,566	0,860
	30,417	36,354	31,319	0,902	30,517	0,572	0,848
5	34,296	40,346	35,246	0,949	34,409	0,638	0,843
	31,717	39,969	32,897	1,181	31,886	0,638	0,857
	30,429	42,221	32,059	1,631	30,685	0,645	0,862
6	29,170	33,611	30,273	1,103	29,136	0,887	0,752
	28,999	36,845	29,930	0,932	29,249	0,887	0,881
	32,598	41,742	34,005	1,408	32,733	0,889	0,846
7	11,197	16,148	11,835	0,639	11,279	0,588	0,871
	11,739	18,626	12,613	0,875	11,853	0,594	0,873
	11,182	18,680	12,058	0,876	11,291	0,585	0,883
8	25,499	34,677	26,675	1,176	25,714	0,542	0,872
	29,220	43,156	30,900	1,681	29,549	0,544	0,879
	38,962	56,610	41,152	2,191	39,237	0,541	0,876
9	25,492	39,691	27,104	1,613	25,816	0,551	0,886
	29,180	42,835	30,707	1,527	29,449	0,551	0,888
	29,001	46,612	31,058	2,057	29,407	0,551	0,883
10	25,493	32,406	26,733	1,239	25,700	0,508	0,821
	28,998	38,821	30,682	1,684	29,380	0,512	0,829
	29,170	38,680	30,793	1,624	29,558	0,511	0,829
11	28,994	38,480	30,726	1,731	29,304	0,687	0,817
	29,168	36,505	30,449	1,281	29,308	0,673	0,825
	25,491	31,256	26,469	0,977	25,599	0,674	0,830
12	29,165	36,989	30,411	1,246	28,308	0,881	
	25,491	31,677	26,437	0,946	25,592	0,857	0,847
	28,995	35,462	30,072	1,077	29,111	0,843	0,833

Em seguida estão apresentados os resultados para a determinação dos parâmetros monitorizados ao longo do trabalho experimental, no que diz respeito às amostras de resíduo.

Tabela 25 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono.

Experiência	m amostra (mg)	W Carbono (mgC)	Humidade (mg_{água}/mg_{total})	Teor de C (mgC/mg_{sólido seco})
4	22,6	2,701	0,840	0,747
	31,7	3,584		0,707
	26,9	2,179		0,506
5	584,6	26,333	0,850	0,300
	615,4	39,161		0,424
	537,3	36,140		0,448
6	58,8	4,983	0,860	0,605
	61,1	3,534		0,413
	65,4	3,606		0,394
7	602,3	28,179	0,880	0,390
9	463,6	30,025	0,890	0,589
10	402,8	30,814	0,830	0,450
11	487,7	39,152	0,820	0,446
12	367,3	27,610	0,840	0,470

Anexos

Em seguida estão apresentados os dados para a determinação dos parâmetros monitorizados ao longo do trabalho experimental, no que diz respeito às amostras de sobrenadante.

Tabela 26 - Resultados obtidos através do Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.

	Diluição	TC (mg/L)	Valor com a diluição	TN (mg/L)	Valor com a diluição	Diluição
4	(1/10) x20	73,82	14764	11,53	115,30	(1/10)
	(2/25) x20	60,12	15030	8,644	108,05	(2/25)
	(1/25) x10	57,33	14333	4,378	109,45	(1/25)
4.1	(1/10) x20	75,16	15032	10,58	105,80	(1/10)
	(2/25) x20	59,57	14893	9,17	114,63	(2/25)
	(1/25) x10	60,33	15083	4,231	105,78	(1/25)
4.2	(1/200)	72,17	14434			(1/200)
	(1/200)	73,45	14690			(1/200)
	(1/200)	73,03	14606			(1/200)
4.3	(1/200)					(1/200)
	(1/200)	62,43	12486			(1/200)
	(1/200)	64,41	12882			(1/200)
5	(1/200)	62,2	12440			(1/200)
	(1/200)	62,49	12498			(1/200)
	(1/200)	61,33	12266			(1/200)
5.1	(1/200)	66,48	13296			(1/200)
	(1/100)	136,7	13670			(1/200)
	(1/200)	62,59	12518			(1/200)
5.2	(1/200)	40,81	8162			(1/200)
	(1/200)	55,15				(1/200)
	(1/200)	46,61	9322			(1/200)
5.3	(1/200)	50,71	10142			(1/200)
	(1/200)	47,64	9528			(1/200)
	(1/200)	44,38	8876			(1/200)
6	(1/200)	70,67	14134			(1/200)
	(1/200)	62,96	12592			(1/200)
	(1/200)	51,25	10250			(1/200)
6.1	(1/200)	43,53	8706	1,544	308,80	(1/200)

Anexos

	Diluição	TC (mg/L)	Valor com a diluição	TN (mg/L)	Valor com a diluição	Diluição
	(1/200)	53,52	10704	1,585	317,00	(1/200)
6.2	(1/200)	47,51	9502	1,125	225,00	(1/200)
	(1/200)	47,52	9504	1,47	294,00	(1/200)
	(1/200)	50,41	10082	1,27	254,00	(1/200)
6.3	(1/200)	55,57		1,189	237,80	(1/200)
	(1/200)	54,57	10914	1,328	265,60	(1/200)
7	(1/200)	50,87	10174			(1/200)
7.1	(1/200)	44,72	8944	1,281	256,20	(1/200)
7.2	(1/200)	45,04	9008			(1/200)
7.3	(1/200)	45,38	9076	1,057	211,40	(1/200)
8	(1/200)	42,37	8474	1,272	254,40	(1/200)
9	(1/200)	48,92	9784	1,324	264,80	(1/200)
9.1	(1/200)	82,58	16516	1,744	348,80	(1/200)
9.2	(1/200)	81,50	16300	1,897	379,40	(1/200)
10	(1/200)	89,00	17800	2,191	438,20	(1/200)
10.1	(1/200)	92,00	18400	1,526	305,20	(1/200)
11	(1/200)	94,99	18998	1,505	301,00	(1/200)
12	(1/200)	112,40	22480	1,646	329,20	(1/200)
12.1	(1/200)	121,10	24220	1,758	351,60	(1/200)
13	(1/200)	129,80	25960	1,846	369,20	(1/200)

Anexos

Em seguida estão representados os resultados para a determinação do teor de carbono em amostras globais e amostras líquidas centrifugadas de sobrenadante.

Tabela 27 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono em amostras globais e amostras líquidas centrifugadas.

Amostra global					Amostras líquidas centrifugadas	
Exp ..	m amostra (mg)	mCarbono (mgC)	Humidade (mg _{água} /mg _{total})	Teor de C (mgC/mg _{sólido seco})	Teor de C (mgC/L)	Teor de N (mgC/L)
4	414,5	6,092	0,956	0,334	14764,0	115,3
	433,6	6,115	0,957	0,328		108,1
	414,1	6,125	0,957	0,344	14332,5	109,5
4.1	406,9	6,832	0,956	0,382	15032,0	105,8
	401,5	6,857	0,955	0,379	14892,5	114,6
	335,4	5,586	0,956	0,378	15082,5	105,8
4.2	519,5	6,972	0,958	0,320	14434,0	
	516,6	6,897	0,958	0,318	14690,0	
	420,2	5,466	0,958	0,310	14606,0	
4.3	413,5	4,736	0,955	0,255		
	405,5	6,097	0,956	0,342	12486,0	
	412,8	4,883	0,956	0,269	12882,0	
5	399,7	4,602	0,959	0,281	12440,0	
	407,2	4,767	0,959	0,286	12498,0	
	419,7	5,000	0,959	0,291	12266,0	
5.1	401,2	5,444	0,958	0,323	13296,0	
	402,8	5,410	0,958	0,320	13670,0	
	397	5,313	0,958	0,319		
5.2	409,4	6,031	0,956	0,335	8162,0	
	409,6	5,733	0,956	0,318	11030,0	
	392,1	5,357	0,956	0,311	9322,0	
5.3	412,5	5,073	0,954	0,267	10142,0	
	419,3	5,262	0,949	0,246	9528,0	
Amostra global					Amostras líquidas	

					centrifugadas	
Exp	m amostra (mg)	mCarbono (mgC)	Humidade (mg _{água} /mg _{total})	Teor de C (mgC/mg _{sólido seco})	Teor de C (mgC/L)	Teor de N (mgC/L)
6	418,4	5,990	0,946	0,265	10250,0	
	395,4	5,718	0,947	0,273		
	402,8	5,787	0,947	0,271		
6.1	420,5	6,364	0,958	0,360	8706,0	308,8
	422,1	6,455	0,955	0,340		
	418	6,328	0,957	0,352		
6.2	447,8	7,994	0,941	0,303	9502,0 9504,0	317,0 225,0 294,0
	411,4	7,347	0,941	0,303		
6.3	339,3	4,211	0,950	0,248	10082,0	254,0
	508	6,375	0,949	0,246		
	410,4	5,356	0,949	0,256		
7	487,6	8,418	0,956	0,392	10174,0	
7.1	398,5	7,973	0,942	0,345	8944,0	256,2
7.2	412,6	7,211	0,936	0,273	9008,0	
7.3	378,7	8,939	0,947	0,445	9076,0	211,4
8	395,8	5,507	0,960	0,348	8474,0	254,4
9	398,3	5,914	0,942	0,256	9784,0	264,8
9.1	400,5	10,447	0,939	0,428	16516,0	348,8
9.2	398,7	7,670	0,950	0,385	16300,0	379,4
10	359,3	4,391	0,947	0,231	17800,0	438,2
10.1	345,2	5,170	0,959	0,365	18400,0	305,2
11	393,5	9,391	0,942	0,411	18998,0	301,0
12	352,5	6,442	0,954	0,397	22480,0	329,2
12.1	385,1	6,481	0,959	0,410	24220,0	351,6
13	371,2	7,358	0,948	0,381	25960,0	369,2

Em seguida, é apresentada uma tabela com os resultados para a obtenção da %SV e da humidade para amostras do sobrenadante.

Tabela 28 - Resultados para o cálculo da %SV e da humidade.

Exp.	mCadinho (g)	mCadinho+ amostra (g)	mCadinho após estufa a 105°C (g)	mSólido seco (g)	mCadinho após mufla a 550°C (g)	SV (msv/ mSólido seco)	Humidade (mágua/ mtotal)
4	38,940	48,297	39,356	0,416	39,113	0,585	0,956
	41,262	64,112	42,249	0,986	41,691	0,566	0,957
	38,109	59,491	39,037	0,929	38,506	0,572	0,957
4.1	30,419	42,930	30,968	0,550	30,645	0,588	0,956
	31,708	46,182	32,357	0,649	31,972	0,594	0,955
	34,289	45,544	34,780	0,491	34,492	0,585	0,956
4.2	31,710	45,163	32,275	0,564	31,969	0,542	0,958
	30,422	49,209	31,204	0,782	30,779	0,544	0,958
	34,290	50,754	34,976	0,686	34,605	0,541	0,958
4.3	30,428	50,315	31,321	0,893	30,829	0,551	0,955
	34,295	56,158	35,260	0,965	34,728	0,551	0,956
	31,715	50,532	32,534	0,819	32,082	0,551	0,956
5	11,173	18,398	11,472	0,299	11,320	0,508	0,959
	12,014	20,671	12,372	0,358	12,189	0,512	0,959
	11,734	21,187	12,124	0,390	11,925	0,511	0,959
5.1	11,735	14,113	11,835	0,100	11,768	0,668	0,958
	11,174	14,765	11,324	0,150	11,229	0,630	0,958
	11,185	14,232	11,313	0,128	11,233	0,625	0,958
5.2	31,713	47,897	32,430	0,717	31,978	0,631	0,956
	30,425	50,053	31,291	0,866	30,740	0,636	0,956
	34,293	51,560	35,059	0,766	34,570	0,638	0,956
5.3	32,559	51,064	33,416	0,856	32,892	0,612	0,954
	33,819	51,463	34,710	0,891	34,124	0,658	0,949
	41,264	58,714	42,237	0,973	41,547	0,710	0,944

Exp.	mCadinho (g)	mCadinho+ amostra (g)	mCadinho após estufa a 105°C (g)	msólido seco (g)	mCadinho após mufla a 550°C (g)	SV (msv/ msólido seco)	Humidade (m_{água}/ m_{total})
6	11,188	15,028	11,394	0,206	11,264	0,634	0,946
	11,197	15,927	11,448	0,251	11,290	0,630	0,947
	0,000	16,950	12,027	12,027	11,851	-	-
6.1	29,092	48,329	29,908	0,815	29,432	0,584	0,958
	33,866	55,131	34,818	0,951	34,247	0,600	0,955
	38,950	52,662	39,539	0,589	39,184	0,603	0,957
6.2	30,424	44,253	31,245	0,822	30,710	0,652	0,941
	31,725	51,152	32,869	1,145	32,124	0,651	0,941
	34,297	52,385	35,363	1,065	34,673	0,647	0,941
6.3	29,162	48,346	30,130	0,968	29,548	0,601	0,950
	32,582	52,928	33,610	1,028	32,984	0,609	0,949
	33,838	56,601	34,987	1,150	34,287	0,609	0,949
7	40,604	39,107	30,812	0,381	30,587	0,590	0,956
7.1	34,298	57,163	35,615	1,318	34,738	0,666	0,942
	30,439	54,464	31,833	1,394	30,894	0,673	0,942
	33,859	54,098	35,021	1,162	34,238	0,674	0,943
7.2	25,487	38,829	26,310	0,823	25,788	0,635	0,938
	28,997	42,586	29,883	0,886	29,320	0,635	0,935
	29,178	44,762	30,188	1,010	29,541	0,641	0,935
7.3	33,854	56,907	35,052	1,198	34,309	0,620	0,948
	30,441	48,638	31,399	0,957	30,798	0,628	0,947
	31,728	48,295	32,606	0,878	32,053	0,630	0,947
8.1	30,462	57,800	31,552	1,089	30,998	0,508	0,960
	31,723	53,408	32,592	0,869	32,148	0,511	0,960
	33,868	58,655	34,866	0,997	34,350	0,517	0,960
9	33,8945	55,9341	35,107	1,2125	1,2125	0,508	0,945
	31,7477	49,2284	32,8413	1,0936	1,0936	0,511	0,937
	30,5018	52,4897	31,7365	1,2347	1,2347	0,517	0,944
9.1	32,5643	59,4994	34,1818	1,6175	33,1295	0,549	0,940
	34,2693	61,2443	35,8765	1,6072	34,8103	0,554	0,940
	38,9497	65,4267	40,5935	1,6438	39,5257	0,552	0,938

Exp.	mCadinho (g)	mCadinho+ amostra (g)	mCadinho após estufa a 105°C (g)	mSólido seco (g)	mCadinho após mufla a 550°C (g)	SV (msv/ mSólido seco)	Humidade (mágua/ m _{total})
9.2	30,5104	55,4985	31,7674	1,257	30,9936	0,598	0,950
	33,903	60,3845	35,2307	1,3277	34,4103	0,612	0,950
	31,7532	59,5867	33,1529	1,3997	32,2949	0,613	0,950
10	32,5638	59,6996	33,9958	1,432	33,1849	0,566	0,947
	34,266	58,1796	35,5445	1,2785	34,8158	0,570	0,947
	20,9401	47,9065	22,3582	1,4181	21,5332	0,582	0,947
10.1	33,9106	65,559	35,2206	1,31	34,5344	0,524	0,959
	31,754	62,4465	33,0233	1,2693	32,3554	0,526	0,959
	30,5208	62,0757	31,8275	1,3067	31,1345	0,530	0,959
11	32,5605	63,8103	34,29	1,7295	33,2964	0,575	0,945
	34,2712	64,1443	35,9596	1,6884	34,9499	0,598	0,943
	20,9445	52,0431	22,9039	1,9594	21,7312	0,598	0,937
12	33,9234	60,2488	35,162	1,2386	34,4405	0,583	0,953
	31,7645	62,2264	33,127	1,3625	32,3449	0,574	0,955
	30,5432	57,7992	31,776	1,2328	31,0533	0,586	0,955
12.1	34,2611	66,7307	35,5834	1,3223	34,8252	0,573	0,959
	32,5602	68,5394	34,0185	1,4583	33,1913	0,567	0,959
	38,9565	69,7616	40,2265	1,27	39,511	0,563	0,959
13	33,8999	58,8845	35,2644	1,3645	34,4129	0,624	0,945
	31,7372	63,886	33,3372	1,6	32,3596	0,611	0,950
	30,5228	58,5736	32,0055	1,4827	31,0773	0,626	0,947

Anexos

Em seguida estão apresentados os dados para a determinação dos parâmetros monitorizados ao longo do trabalho experimental, no que diz respeito às amostras de lamas.

Tabela 29 - Representação dos resultados para a determinação do teor de carbono em amostras globais e amostras líquidas centrifugadas.

Amostra global						Amostras líquidas centrifugadas	
Exp	m amostra (mg)	mCarbono (mgC)	Humidade (mg _{água} /mg _{total})	Teor de C (mgC/mg _{sólido seco})		Teor de C (mgC/L)	Teor de N (mgC/L)
4		406,8	7,485	0,940	0,307	15090	105,8
		330,5	8,975	0,941	0,458	15877,5	114,625
		441,0	13,542	0,941	0,522	14990	105,775
5		450,7	16,774	0,910	0,413		
		732,5	27,784	0,888	0,340		
		490,5	17,398	0,884	0,305		
6		416	13,101	0,904	0,330		
		416,7	12,972	0,909	0,341		
		411,7	12,706	0,903	0,319		
7		400,3	14,102	0,943	0,615	10114	219,4
9		349,0	11,136	0,919	0,394	10542	294,4
10		330,8	13,780	0,912	0,472	17526	348
11		367,4	14,102	0,913	0,441	20240	394,2
12		380,7	17,821	0,897	0,456	23740	313
13		375,3	17,674	0,906	0,499	24780	324,8

Anexos

Em seguida estão apresentados os dados para a determinação do teor de carbono e azoto em amostras líquidas centrifugada, ao longo do trabalho experimental, no que diz respeito as amostras de lamas.

Tabela 30 - Resultados obtidos através do Analisador Shimadzu TOC-V CPN com o amostrador automático ASI-V.

	Diluição	TC (mg/L)	Valor com a diluição	TN (mg/L)	Valor com a diluição	Diluição
4	(1/10) x20	75,45	15090	10,58	105,80	(1/10)
	(2/25) x20	63,51	15878	9,17	114,63	(2/25)
	(1/25) x10	59,96	14990	4,231	105,78	(1/25)
7	(1/200)	50,57	10114	1,097	219,40	(1/200)
9	(1/200)	52,71	10542	1,472	294,40	(1/200)
10	(1/200)	87,63	17526	1,74	348,00	(1/200)
11	(1/200)	101,2	20240	1,971	394,20	(1/200)
12	(1/200)	118,7	23740	1,565	313,00	(1/200)
13	(1/200)	123,9	24780	1,624	324,80	(1/200)

Anexos

Em seguida, é apresentada uma tabela com os resultados para a obtenção da %SV e da humidade para amostras das lamaz.

Tabela 31 - Resultados para o cálculo da %SV, bem como da humidade.

Exp.	mCadinho (g)	mCadinho+ amostra (g)	mCadinho após estufa a 105°C (g)	msólido seco (g)	mCadinho após mufla a 550°C (g)	SV (msv/ msólido seco)	Humidade (mágua/ mtotal)
4	31,703	47,392	32,644	0,941	32,044	0,638	0,940
	34,285	48,478	35,127	0,842	34,589	0,638	0,941
	29,157	45,999	30,147	0,990	29,509	0,645	0,941
5	29,166	33,834	29,586	0,420	29,298	0,687	0,910
	28,995	34,351	29,592	0,598	29,190	0,673	0,888
	29,091	36,707	29,977	0,887	29,379	0,674	0,884
6	31,766	35,563	32,129	0,363	31,828	0,830	0,904
	30,458	35,569	30,925	0,467	30,549	0,805	0,909
	34,317	37,629	34,638	0,320	34,375	0,820	0,903
7	29,170	37,202	29,630	0,460	29,339	0,632	0,943
9	20,173	34,675	21,295	1,123	20,549	0,665	0,923
	20,704	34,622	21,783	1,079	21,062	0,668	0,922
	20,350	26,071	20,855	0,505	20,528	0,649	0,912
10	20,173	43,403	22,218	2,045	20,898	0,645	0,912
	20,349	48,687	22,866	2,517	21,239	0,647	0,911
	20,705	49,300	23,224	2,519	21,602	0,644	0,912
11	20,176	46,689	22,295	2,120	21,582		0,920
	20,356	50,458	23,039	2,683	21,298	0,649	0,911
	20,711	48,513	23,266	2,555	20,907		0,908
12	20,946	47,381	23,779	2,833	21,994	0,630	0,893
	20,347	49,021	23,261	2,914	21,418	0,632	0,898
	20,174	46,900	22,826	2,652	21,171	0,624	0,901
13	29,163	65,621	32,576	3,413	30,406	0,636	0,906
	28,994	66,772	32,559	3,566	30,288	0,637	0,906
	25,489	64,075	29,149	3,661	26,862	0,625	0,905

Anexos

Em seguida é apresentada uma tabela com os dados para a determinação do volume de CH₄ por massa de sólidos voláteis (mL/gSV), bem como volume de biogás acumulado por massa de sólidos voláteis (mL/gSV).

Tabela 32 - Dados para a determinação do volume de CH₄ por massa de sólidos voláteis, bem como volume de biogás acumulado por massa de sólidos voláteis.

Data	W resíduo (g)	biogás produzido (mL/dia)	biogás acumulado (mL)	CH ₄	Vol de CH ₄ (mLCH ₄ /gSV)	Vol biogás acumulado (mL/g SV)
30-mai	500,69	900	900	0,593	8	13,03
2-jun		667	1567	0,520	5	22,68
3-jun		500	2067	0,475	3	29,92
4-jun		400	2467	0,465	3	35,71
5-jun		300	2767	0,595	3	40,06
6-jun		550	3317	0,530	4	48,02
9-jun		217	3533	0,505	2	51,16
11-jun		150	3683	0,510	1	53,33
12-jun		-200	3483	0,000	0	50,43
13-jun		500	3983	0,700	5	57,67
16-jun		67	4050	0,608	1	58,64
17-jun		200	4250	0,742	2	61,53

Data	W resíduo (g)	biogás produzido (mL/dia)	biogás acumulado (mL)	CH ₄	Vol de CH ₄ (mLCH ₄ /gSV)	Vol biogás acumulado (mL/g SV)
18-jun	499,63	2700	2700	0,705	33	46,27
19-jun		1900	4600	0,427	14	78,83
20-jun		900	5500	0,413	6	94,25
23-jun		433	5933	0,382	3	101,67
24-jun		300	6233	0,725	4	106,81
25-jun		300	6533	0,568	3	111,95
26-jun		100	6633	0,860	1	113,67
27-jun		200	6833	0,700	2	117,10
30-jun		100	6933	0,610	1	118,81
3-jul		200	7133	0,500	2	122,24
7-jul	501,20	25	7158	0,672	0	122,66
8-jul		0	7158	0,000	0	122,66
9-jul		100	7258	0,685	1	124,38
10-jul		100	7358	0,775	1	126,09
11-jul		2600	2600	0,687	23	33,50
14-jul		733	3333	0,447	4	42,95
15-jul		300	3633	0,502	2	46,81
21-jul		125	3758	0,473	1	48,42
22-jul		0	3758	0,000	0	48,42
23-jul		0	3758	0,000	0	48,42
24-jul		100	3858	0,685	1	49,71
25-jul		100	3958	0,640	1	51,00
28-jul		133	4092	0,540	1	52,72
29-jul		200	4292	0,525	1	55,29
30-jul		100	4392	0,530	1	56,58
31-jul		0	4392	0,000	0	56,58
16-set		9	4400	0,635	0	56,69
17-set		0	4400	0,000	0	56,69
18-set		0	4400	0,000	0	56,69
22-set		0	4400	0,000	0	56,69
23-set		0	4400	0,000	0	56,69

Data	W resíduo (g)	biogás produzido (mL/dia)	biogás acumulado (mL)	CH ₄	Vol de CH ₄ (mLCH ₄ /gSV)	Vol biogás acumulado (mL/g SV)
24-set	501,18	750	750	0,823	11	13,87
25-set		2400	3150	0,562	25	58,26
26-set		750	3900	0,513	7	72,13
29-set		200	4100	0,565	2	75,83
30-set		100	4200	0,610	1	77,68
1-out		0	4200	0,000	0	77,68
2-out		100	4300	0,780	1	79,53
3-out		0	4300	0,000	0	79,53
6-out		217	4517	0,642	3	83,54
7-out		0	4517	0,000	0	83,54
8-out		0	4517	0,000	0	83,54
9-out		0	4517	0,000	0	83,54
10-out		0	4517	0,000	0	83,54
13-out		0	4517	0,000	0	83,54
14-out		0	4517	0,000	0	83,54
15-out	502,12	1100	1100	0,803	17	21,29
16-out		1600	2700	0,607	19	52,25
17-out		1350	4050	0,477	12	78,37
20-out		250	4300	0,543	3	83,21
21-out		100	4400	0,610	1	85,14
22-out		350	4750	0,543	4	91,91
23-out	500,27	1900	1900	0,717	29	41,13
24-out		1400	3300	0,537	16	71,44
27-out		433	3733	0,472	4	80,82
28-out		200	3933	0,533	2	85,15
29-out		0	3933	0,000	0	85,15
30-out		0	3933	0,000	0	85,15
31-out		300	4233	0,558	4	91,64
4-nov		75	4308	0,567	1	93,26
5-nov		0	4308	0,000	0	93,26

Data	W resíduo (g)	biogás produzido (mL/dia)	biogás acumulado (mL)	CH₄	Vol de CH₄ (mLCH₄/gSV)	Vol biogás acumulado (mL/g SV)
7-nov		1200	1200	0,732	13	18,91
10-nov		767	1967	0,518	6	30,07
11-nov		500	2467	0,463	3	37,34
12-nov		400	2867	0,487	3	43,16
13-nov		1300	1300	0,728	12	16,97
14-nov		1000	2300	0,587	8	30,03
17-nov		533	2833	0,508	4	36,99
18-nov		200	3033	0,523	1	39,60
21-nov	500,20	197	3230	0,652	2	42,17
24-nov		150	3380	0,527	1	44,13
26-nov		125	3505	0,510	1	45,76
28-nov		450	3955	0,448	3	51,64
1-dez		367	4322	0,427	2	56,43
2-dez		800	800	0,777	9	11,17
3-dez		900	1700	0,643	8	23,74
4-dez	502,92	450	2150	0,523	3	30,02
5-dez		0	2150	0,000	0	30,02
9-dez		0	2150	0,000	0	30,02

Anexo IV

De seguida apresentam-se as tabelas com os dados para o cálculo do balanço mássico.

Tabela 33 - Determinação da massa de carbono no sobrenadante e nas amostras periódicas.

	Teor de C_{SSM}	m_{amostra SSM}	V_{Sobrenadante}	m_{C_Sobrenadante}	V_S que iniciava exp
	(mgC)	(mg)	(cm³)	(mgC)	(cm³)
29-05	6,110	420,7	2000	29045,9	
03-06	6,425	381,3	120	2022,1	
05-06	6,445	485,4	120	1593,3	
12-06	5,239	410,6	120	1531,1	
17-06	4,790	408,9	2000	23429,7	1850
19-06	5,389	400,3	120	1615,4	
24-06	5,707	403,7	120	1696,4	
26-06	3,432	415,6	120	991,0	
10-07	5,831	405,5	1500	21569,6	1350
14-07	6,382	420,2	120	1822,7	
22-07	7,671	447,7	120	2056,0	
28-07	5,314	419,2	120	1521,1	
23-09	8,418	487,6	1420	24514,0	1270
30-09	7,973	398,5	120	2401,0	
01-10	7,211	412,6	120	2097,2	
07-10	8,939	378,7	120	2832,6	
16-10	5,507	395,8	120	1669,5	
22-10	5,914	398,3	1500	22273,7	1350
29-10	10,447	400,5	120	3130,2	
04-11	7,670	398,7	120	2308,5	
05-11	4,391	359,3	1500	18331,4	1350
11-11	5,170	345,2	120	1797,1	
12-11	9,391	393,5	1500	35797,9	1350
01-12	6,442	352,5	1200	21931,6	1050
04-12	6,481	385,1	120	2019,5	
09-12	7,358	371,2	1150	22795,3	1000

Anexos

Na Tabela 34 encontram-se os dados para o cálculo da massa de carbono nas lamias ao longo de todo o trabalho experimental.

Tabela 34 - Determinação da massa de carbono nas lamias.

	Teor de C _{SSM} (mgC)	m _{amostra SSM} (mg)	V _{Lamas} (cm ³)	mC _{lamias} (mgC)	V _L que iniciava exp (cm ³)
29-05	10,000	392,8	500	12983,7	
17-06	20,652	557,9	500	18878,9	350
10-07	12,926	414,8	500	15892,6	350
23-09	14,102	400,3	500	17966,6	350
22-10	11,136	349,0	500	16273,2	350
05-11	13,780	330,8	1000	42489,7	850
12-11	14,102	367,4	1000	39150,9	850
01-12	17,821	380,7	1300	62071,6	1150
09-12	17,674	375,3	1500	72052,3	

Na Tabela 35 encontram-se os dados para o cálculo da massa de carbono no resíduo ao longo de todo o trabalho experimental.

Tabela 35 - Determinação da massa de carbono no resíduo.

	Teor de C _{SSM} (mgC)	m _{amostra SSM} (mg)	m _{amostra resíduo} (mg)	mC _{Resíduo} (mgC)
29-05	2,821	27,1	500690	29290,9
17-06	33,878	579,1	501200	29320,8
10-07	4,041	61,8	501200	32790,2
23-09	28,179	602,3	501190	33466,9
22-10	30,025	463,6	500270	32399,9
05-11	30,814	402,8	500040	38252,8
12-11	39,152	487,7	500200	40155,5
01-12	27,610	367,3	502920	37804,6

Na seguinte tabela apresentam-se os dados para o cálculo da massa de carbono nas amostras de biogás analisadas ao longo de todo o trabalho experimental.

Tabela 36 - Determinação da massa de carbono no biogás.

Data	V_{CH4} (dm³)	T ambiente (°C)	m_C_Biogás (mgC)
30-05-2014	0,534	22,0	264,607
02-06-2014	0,347	25,0	170,051
03-06-2014	0,238	24,0	116,894
04-06-2014	0,186	18,0	93,433
05-06-2014	0,179	20,0	89,053
06-06-2014	0,292	17,0	146,933
09-06-2014	0,109	19,0	54,775
11-06-2014	0,077	23,0	37,779
12-06-2014	0,000	25,0	0,000
13-06-2014	0,350	23,0	172,846
16-06-2014	0,041	27,0	19,761
17-06-2014	0,148	28,0	72,037
m_C_Biogás acumulado (mg)			1238,169
18-06-2014	1,904	27,0	927,507
19-06-2014	0,811	21,0	403,066
20-06-2014	0,372	25,0	182,478
23-06-2014	0,165	24,0	81,402
24-06-2014	0,218	21,0	108,142
25-06-2014	0,171	18,0	85,647
26-06-2014	0,086	21,0	42,759
27-06-2014	0,140	25,0	68,675
30-06-2014	0,061	20,0	30,433
03-07-2014	0,100	24,0	49,218
07-07-2014	0,017	20,0	8,377
08-07-2014	0,000	21,0	0,000
09-07-2014	0,069	26,0	33,489
10-07-2014	0,078	26,0	37,889
m_C_Biogás acumulado (mg)			2059,082

Data	V _{CH4} (dm ³)	T ambiente (°C)	mC_Biogás (mgC)
11-07-2014	1,785	28,0	867,040
14-07-2014	0,328	24,0	161,217
15-07-2014	0,151	22,0	74,576
21-07-2014	0,059	24,0	29,121
22-07-2014	0,000	24,0	0,000
23-07-2014	0,000	21,0	0,000
24-07-2014	0,069	21,0	34,058
25-07-2014	0,064	24,0	31,500
28-07-2014	0,072	26,0	35,200
29-07-2014	0,105	28,0	50,993
30-07-2014	0,053	31,0	25,485
31-07-2014	0,000	22,0	0,000
16-09-2014	0,005	26,0	2,642
17-09-2014	0,000	26,0	0,000
18-09-2014	0,000	19,0	0,000
22-09-2014	0,000	19	0,000
23-09-2014	0,000	23	0,000
mC_Biogás acumulado (mg)			1311,832
24-09-2014	0,618	24	303,923
25-09-2014	1,348	25	661,238
26-09-2014	0,385	25	188,855
29-09-2014	0,113	27	55,061
30-09-2014	0,061	24	30,023
01-10-2014	0,000	27	0,000
02-10-2014	0,078	26	38,134
03-10-2014	0,000	25	0,000
06-10-2014	0,139	20	69,361
07-10-2014	0,000	21	0,000
08-10-2014	0,000	21	0,000
09-10-2014	0,000	20	0,000
10-10-2014	0,000	20	0,000
13-10-2014	0,000	16	0,000
14-10-2014	0,000	19	0,000
15-10-2014	0,884	20	440,861
16-10-2014	0,971	20	484,265
17-10-2014	0,644	22	318,866
20-10-2014	0,136	30	65,532
21-10-2014	0,061	28	29,624
22-10-2014	0,190	27	92,661
mC_Biogás acumulado (mg)			2778,404

Data	V _{CH4} (dm ³)	T ambiente (°C)	mC_Biogás (mgC)
23-10-2014	1,362	28	661,288
24-10-2014	0,751	27	366,098
27-10-2014	0,204	24	100,597
28-10-2014	0,107	24	52,418
29-10-2014	0,000	24	0,000
30-10-2014	0,000	27	0,000
31-10-2014	0,168	22	82,999
04-11-2014	0,043	14	21,646
05-11-2014	0,000	15	0,000
mC_Biogás acumulado (mg)			1285,046
06-11-2014	0,060	15	30,453
07-11-2014	0,878	16	444,093
10-11-2014	0,397	14	202,400
11-11-2014	0,232	16	117,177
12-11-2014	0,195	18	97,786
mC_Biogás acumulado (mg)			891,909
13-11-2014	0,947	18	475,619
14-11-2014	0,587	16	296,736
17-11-2014	0,271	19	135,720
18-11-2014	0,105	18	52,493
21-11-2014	0,128	22	63,506
24-11-2014	0,079	20	39,413
26-11-2014	0,064	19	31,914
28-11-2014	0,202	18	101,344
01-12-2014	0,156	17	78,857
mC_Biogás acumulado (mg)			1275,603
02-12-2014	0,621	15	315,362
03-12-2014	0,579	15	293,875
04-12-2014	0,236	13	120,365
05-12-2014	0,000	12	0,000
09-12-2014	0,000	14	0,000
mC_Biogás acumulado (mg)			729,601

Anexos

Tendo em conta que foram retiradas amostras da mistura do reator para medição do pH, e como não foi feita a medição do teor de carbono das mesmas, é determinado um teor de carbono médio tendo em conta os dados das duas tabelas que se seguem.

Tabela 37 - Dados para a determinação do teor de carbono médio existente na mistura da amostra de pH.

	a	b	c	d	e	f	g	h
4	500	500	2000	2000	0,025	0,037	0,015	0,012
5	500	500	2000	1500	0,037	0,031	0,012	0,014
6	500	500	1500	1420	0,031	0,035	0,014	0,017
7	500	500	1420	1500	0,035	0,032	0,017	0,015
9	500	1000	1500	1500	0,032	0,042	0,015	0,012
10	1000	1000	1500	1500	0,042	0,038	0,012	0,024
11	1000	1300	1500	1200	0,038	0,047	0,024	0,018
12	1300	1500	1200	1200	0,047	0,047	0,018	0,018

Legenda:

- ✓ a - $V_{\text{Lamas, inicial}} \text{ (cm}^3\text{)}$;
- ✓ b - $V_{\text{Lamas, final}} \text{ (cm}^3\text{)}$;
- ✓ c - $V_{\text{Sobrenadante, inicial}} \text{ (cm}^3\text{)}$;
- ✓ d - $V_{\text{Sobrenadante, final}} \text{ (cm}^3\text{)}$;
- ✓ e - teor de carbono nas lamas no início da experiência $(m_{\text{SSM}}/m_{\text{amostra}})_{\text{Lamas, inicio}} \text{ (mgC/m}_{\text{amostra}}\text{)}$;
- ✓ f - teor de carbono nas lamas no final da experiência $(m_{\text{SSM}}/m_{\text{amostra}})_{\text{Lamas, final}} \text{ (mgC/m}_{\text{amostra}}\text{)}$.
- ✓ g - teor de carbono no sobrenadante inicial $(m_{\text{SSM}}/m_{\text{amostra}})_{\text{Sobrenadante, inicial}} \text{ (mgC/m}_{\text{amostra}}\text{)}$;
- ✓ h - teor de carbono no sobrenadante final $(m_{\text{SSM}}/m_{\text{amostra}})_{\text{Sobrenadante, final}} \text{ (mgC/m}_{\text{amostra}}\text{)}$;

Anexos

Seguidamente é apresentada a tabela com a massa de carbono existente nas amostras da mistura utilizada para medir o pH. Como base nos dados da Tabela 38 determinou-se o teor médio de carbono nas amostras de pH..

Tabela 38 - Determinação da massa de carbono nas amostras da mistura retirada do reator.

Teor médio C, amostra pH (mgC/mg sólido seco)	V amostra pH (cm³)	mC, amostra pH (mgC)
0,017	150	2570,5
0,018	120	2160,2
0,020	150	3104,4
0,021	150	3146,5
0,022	60	1342,5
0,027	150	4121,6
0,032	60	1927,8
0,034	210	7253,6